

**UNIVERSIDAD DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Contribución al estudio de la influencia de ciertos iones en la  
valoración espectroquímica de boro en concentraciones  
mínimas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**María Victoria Peña y de Zulueta**

**Madrid, 2015**



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326699301

T1

544

PETV

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE CIERTOS  
IONES EN LA VALORACION ESPECTROQUIMICA DE BORO EN -  
CONCENTRACIONES MINIMAS.

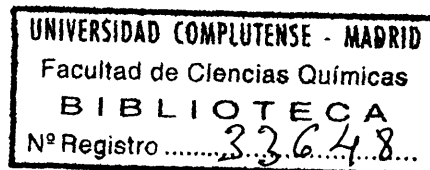
=====

Memoria presentada para as  
pirar al Grado de DOCTOR -  
en CIENCIAS, Sección de -  
Química

por

M<sup>a</sup> Victoria Peña de Zulueta.

b16524998  
i3758313x



INSTITUTO DE OPTICA "DAZA DE VALDES".

Madrid, ENERO de 1956.

Deseo hacer constar mi más sincero  
agradecimiento:

Al Dr. D. Antonio Camuñas Puig, Je  
fe del Grupo de Trabajo de Espectroscopia  
aplicada e Instrumental del Instituto de -  
Optica "Daza de Valdés" que sugirió el te-  
ma y ha dirigido esta tesis, que ha sido -  
realizada en los laboratorios de dicho Ins-  
tituto bajo su continua y competente ayuda.

Al Profesor D. Miguel A. Catalán -  
por las observaciones pertinentes que ha -  
sugerido a lo largo del desarrollo de esta  
tesis.

También quiero dar las gracias al  
Excm<sup>o</sup>. Sr. D. José M<sup>o</sup> Otero, Director del  
Instituto de Optica, que me ha facilitado  
los medios para realizarla.

## **I N D I C E.**

=====

	<b>Páginas.</b>
<b>INTRODUCCION.....</b>	<b>1</b>
<b>I - PARTE TEORICA.....</b>	<b>5</b>
Influencia de elementos extraños.....	5
Sensibilidad y perceptibilidad de las líneas espectrales.....	21
Métodos de valoración.....	26
Transformación de Seidel.....	31
Corrección de fondo.....	33
Corrección de fondo cuando se utiliza la transformación de Seidel.....	36
<b>II - TECNICAS EMPLEADAS.....</b>	<b>38</b>
<b>III- RESULTADOS EXPERIMENTALES E INTERPRETACION.....</b>	<b>70</b>
Valoración de boro en concentraciones mínimas.	71
Curvas de valoración obtenidas por arco de corriente continua de baja tensión.....	71
Curvas de valoración obtenidas por chispa de alta tensión.....	89
Estudio crítico de la acción de los iones.....	108
Compuestos experimentados.....	109
a) Influencia de la concentración de <u>clo</u>	



	Páginas.
ruro sódico en la intensidad de las líneas de boro.....	113
b) Influencia de la concentración de <u>sulfa</u> to potásico en la intensidad de las líneas de boro.....	127
c) Influencia de la concentración de <u>nitra</u> to potásico en la intensidad de las líneas de boro.....	132
d) Influencia de la concentración de <u>nitra</u> to bórico en la intensidad de las líneas de boro.....	136
e) Influencia de la concentración de ácido clorhídrico en la intensidad de las líneas de boro.....	148
f) Influencia de la concentración de ácido sulfúrico en la intensidad de las líneas de boro.....	159
g) Influencia de la concentración de <u>hidró</u> xido amónico en la intensidad de las líneas de boro.....	165
Discusión.....	171
Errores producidos por la influencia de los iones extraños.....	174
IV - CONCLUSIONES.....	217
V - BIBLIOGRAFIA.....	221

## INTRODUCCION.

=====

En el análisis espectrográfico cuantitativo se -  
suele presentar la influencia que ejercen los elementos  
extraños. Esta puede ser muy variada, según las substan-  
cias presentes y las cantidades de éstas empleadas. El -  
análisis puede realizarse con la muestra al estado sólido  
o en disolución con las técnicas más sencillas de ex-  
citación (arco o chispa). Frecuentemente, la muestra a  
analizar no tiene la misma composición química que las -  
empleadas como muestras patrones y las intensidades rela-  
tivas de las líneas utilizadas para el análisis de los -  
elementos extraños dependen de la composición y concen-  
tración, con el consiguiente error producido en la valo-  
ración.

Se ha abordado el problema de la influencia de -  
elementos extraños en la valoración de boro en concentra-  
ciones mínimas. Para las diferentes clases ordinarias -  
de excitación atómica, el boro es un elemento que tiene  
un espectro muy pobre en líneas en la zona del ultravio-  
leta próximo. Sólo existen los términos del doblete B I  
2497,73 A y B I 2496,78 A. Las dos líneas son líneas úl

timas y, por consiguiente, de gran sensibilidad. El estudio de la influencia se ha hecho para cada una de las dos líneas.

En este trabajo se ha llegado hasta el límite de sensibilidad, el cual puede variar por diversos factores entre ellos el fondo del espectro. Por esta razón ha sido necesario estudiar diferentes técnicas (excitación - por arco de corriente continua y chispa de alta tensión) para obtener el máximo rendimiento con los elementos de trabajo disponibles y con errores mínimos.

La corrección de fondo que en determinadas circunstancias puede anularse o ser despreciada, es muy importante para este tema de trabajo por encontrarse las líneas analíticas en los límites de sensibilidad. Se ha verificado en los casos precisos una corrección rigurosa.

También se discuten los métodos de valoración para estudiar la variación de la influencia de los diversos iones ensayados. Se ha hecho un estudio crítico de los métodos de patrón interno y el de intensidades absolutas. Una vez elegido este último, se ha decidido operar con soluciones patrones de boro con agua destilada y comparar los resultados con los que se obtienen después, cuando se añaden a las soluciones compuestos químicos diferentes para estudiar su influencia, tanto la de catio-

nes como la de aniones.

Algunas de las concentraciones alcanzan el grado extremo de dilución y los ennegrecimientos se encuentran en la zona de subexposición de la curva característica de la emulsión fotográfica y ha sido necesario rectificar la parte curva por medio de la transformación de Seidel. El desarrollo matemático todavía es más laborioso en la transformación cuando se hace al mismo tiempo la corrección de fondo.

Los compuestos ensayados comprenden ácidos, bases y sales de aparición mas frecuente en disoluciones. Los ácidos estudiados son clorhídrico y sulfúrico; como base se ha empleado el hidróxido amónico y las sales utilizadas son nitrato bórico, nitrato potásico, sulfato potásico y cloruro sódico. De esta manera se puede deducir la influencia de los distintos iones.

Primeramente se ha hecho el estudio cualitativo de la influencia para distintas concentraciones de boro cuando se varían las cantidades de compuesto, viéndose los distintos valores que alcanza la densidad de ennegrecimiento para cada línea de boro.

A continuación se han transformado las densidades de ennegrecimiento en logaritmos de intensidades relativas de las líneas espectrales para deducir de una ma

nera cuantitativa aproximada el aumento o disminución que producen los iones extraños, según las cantidades añadidas, en la intensidad de cada línea de boro.

Por último se calcula el error en la concentración para los distintos compuestos ensayados en diferentes cantidades agregadas.

**I - PARTE TEORICA.**

**PARTE TEORICA.**  
\*\*\*\*\*

**INFLUENCIA DE ELEMENTOS EXTRAÑOS.**- El análisis espectrográfico cuantitativo está basado en la dependencia de la intensidad de las líneas espectrales del elemento a analizar con la concentración de éste. Afirmer esto significa que la intensidad espectral varía únicamente con la concentración. Sin embargo, son bien conocidos los diversos factores que afectan la intensidad de las líneas espectrales. Todos estos factores son inevitables, pues son consecuencia de los medios necesarios para hacer el análisis: variaciones de la corriente eléctrica, condiciones ópticas, tiempo de exposición, proceso de revelado. Para un análisis basado en una relación de intensidades de dos líneas espectrales, los factores anteriormente citados se pueden eliminar en gran parte. Solamente a muy bajas concentraciones pueden usarse métodos en los cuales se utilice la intensidad de una línea espectral, porque las variaciones producidas por estos factores no afectan sensiblemente cuando se opera con una técnica experimental muy depurada.

Un factor muy difícil de fijar es la variación en la intensidad de las líneas espectrales producida por la composición de la muestra a analizar. Si se utiliza la relación de intensidades, como la influencia

que pueden ejercer los distintos elementos presentes - en la muestra tal vez sea distinta para cada línea empleada en dicha relación, obliga a un trabajo laborioso de elección de líneas para las cuales dicha influencia sea muy próxima o igual. Cuando se aplica un método que se funde en la intensidad de una línea espectral, esta influencia puede hacer aumentar o disminuir la intensidad de la línea, dando un valor de la concentración falso.

Esta dificultad se presenta en casi todos los análisis espectrográficos. Cada análisis es un caso particular, en el cual se procura eliminar o reducir, - por debajo del límite tolerado de error, el efecto de uno o varios elementos presentes en la muestra y que - son denominados "elementos extraños". El medio más sencillo, pero no siempre posible, de eliminar los elementos extraños consiste en un tratamiento químico previo. El método más común es utilizar un "buffer" o "regulador espectroscópico."

Las condiciones que ha de tener un regulador - son:

- 1º) que no contenga el elemento a ensayar como constituyente o impureza y que posea un metal de su



ficiente bajo poder de excitación para mantener el arco constante.

- 2º) que sea indiferente de la composición de la muestra, y
- 3º) que se volatilice uniformemente durante el encendido.

Es corriente emplear los metales alcalinos por su bajo potencial de ionización y también es muy general el uso del carbonato cálcico. El calcio tiene un potencial de ionización mayor, pero al ser menos volátil que los alcalinos, estabiliza la temperatura del arco más tiempo y como consecuencia, el potencial efectivo de ionización. Los reguladores espectroscópicos son muy variados y la mayor parte de las veces son mezclas de sales a distintas concentraciones. La aplicación de un regulador espectroscópico tiene la limitación de que no se puede usar cuando se quiere alcanzar la máxima sensibilidad, pues, si bien anula en gran parte la influencia de elementos extraños, disminuye la intensidad de las líneas analíticas. También existe el peligro, para concentraciones muy bajas del elemento analizado, de que puede introducir contaminaciones cuando son reguladores muy complejos formados por

mezcla de cuatro o cinco compuestos químicos. Los reguladores espectroscópicos son más empleados para las muestras sólidas que en disolución, pues frecuentemente sirven como diluyente de la muestra.

La bibliografía sobre la influencia de elementos extraños, tanto si las muestras son líquidas o sólidas, es muy numerosa. Los primeros que obtuvieron resultados cuantitativos para la influencia de elementos en las soluciones fueron F. Twyman y C.S. Hitchen (1) y H. Triché (2). Los investigadores O.S. Duffendaek, Wiley y J.S. Owens (3) distinguen dos clases de interacciones de los elementos al estado de vapor y la chispa y las que dependen de las características de la solución. Se ha clasificado la influencia de elementos extraños en dos grupos: influencia de aniones, e influencia de cationes.

1º - Aniones. Como una orientación acerca de la influencia de los aniones puedan destacarse dos efectos generales producidos por éstos:

a) La influencia de las propiedades físicas que actúan favorablemente en la facilidad de combustión, volatilización y solubilidad.

b) El efecto producido por el anión extraño presente que se combina fácilmente con un metal en gran cantidad en la muestra.

Se encuentran numerosos trabajos en los cuales se estudia el efecto de diversos ácidos sobre distintos metales. H. Triché (4) investiga la influencia del ácido clorhídrico sobre las intensidades de las líneas de calcio y bario deduciendo que, al principio, aumenta proporcionalmente al número de gotas introducidas en la solución, después no aumenta sino muy lentamente hasta el momento en que se produce precipitación. El autor interpreta los resultados por un aumento de la conductividad de la solución y por tensiones superficiales.

Los investigadores O. Zumasa y H. Ohuno (5) han investigado la influencia de cloruros y sulfatos en las intensidades de zinc y magnesio trabajando con soluciones y como fuente de excitación chispa de alta tensión. La intensidad permanece constante. Un exceso de ácido clorhídrico libre debilita las líneas últimas de un gran número de elementos estudiados. El ácido sulfúrico produce un efecto más reducido y un exceso de ácido nítrico en presencia de nitratos no produce ningún cambio.

Los investigadores W. Gerlach y E. Schweitzer (6) afirman que en una aleación de plomo y estaño, - las intensidades de los pares homologos no cambian - después de disolver en ácido clorhídrico. Lo mismo - ocurre disolviendo en éste ácido con exceso de ácido nítrico.

El autor S.A. Burke (7) afirma que no cambia la intensidad de diversas líneas de hierro, níquel, manganeso y cromo cuando se emplean cantidades moderadamente grandes de ácido clorhídrico, nítrico y sulfúrico, usados separadamente. En un trabajo verificado por V.R. Ellis (8) se estudia la influencia que ejercen diversos ácidos, entre ellos el ácido sulfúrico.

Concentraciones altas de ácido dan valores bajos para determinados elementos, especialmente potasio, calcio y estroncio. Otros elementos tienen menor efecto. Los resultados para el magnesio tienden a ser altos en soluciones fuertemente ácidas.

Los investigadores O.S. Duffendack, F.H. Wiley y J.S. Owens (9) dicen que el ión cloruro causa un aumento en la intensidad de las líneas de sodio, - potasio, magnesio, calcio y cadmio, mientras que los sulfatos y fosfatos producen una disminución. No oba

tante, las intensidades relativas no están afectadas -- en ningún caso. Como regulador espectroscópico emplean cloruro sódico.

Los autores D.T. Ewing, Nabel, F. Wilson y R.P. Hibbard (10) determinan calcio, magnesio, potasio, manganeso, hierro y fósforo. Los cloruros de los metales utilizados producen un aumento de las líneas más débiles de los metales <sup>mayor</sup> que los otros radicales negativos.-- Las determinaciones se verifican disolviendo las muestras en ácido clorhídrico.

Los investigadores T.M. Hess, J.S. Owens y E.G. Reinhard (11) analizan trazas de metales en materiales orgánicos. Trabajan con soluciones en electrodos de -- grafito con una gota de kerosene para impermeabilizar. Los elementos analizados son plomo, aluminio, cinc, -- calcio, hierro, magnesio, manganeso, níquel, estroncio y estaño.

Según el tratamiento químico de la muestra, las soluciones finales contienen los iones nitrato ó sulfato. El regulador espectroscópico utilizado para las -- soluciones con nitratos es el nitrato sódico que reduce la influencia dentro de los límites de sensibilidad y exactitud exigidos en el trabajo. Sin embargo, para

las soluciones que contienen el ión sulfato, el regulador introducido (sulfato sódico) no elimina la influencia del anión. Los autores han representado gráficamente dichas influencias. En ordenadas sitúan el logaritmo de la relación de intensidades del par analítico y en abscisas el porcentaje de elemento extraño. El efecto del ión nitrato es muy débil para los elementos aluminio, magnesio y hierro; sin embargo, el ión sulfato influye notablemente en los elementos aluminio y magnesio aumentando el valor de la relación de intensidades, mientras que para el hierro aumenta muy ligeramente y alcanza, rápidamente, un valor constante.

Los autores W.R. Brode y E.S. Hodge (5) estudian la influencia de diferentes aniones sobre los pares analíticos Pb-Bi, Cd-Zn y Sb-Sn. Las conclusiones principales son las siguientes:

- 1º) en una serie dada de compuestos de diferentes aniones, pero con catión común, la intensidad de la línea del catión es más grande para aquellos compuestos o sus productos de descomposición que tienen el punto de ebullición más bajo.
- 2º) Cuando los aniones están presentes como ión

extraño, aquellos que tienden a dar espectros de banda de subhaluro tienen un efecto relativamente mayor en la intensidad de la línea analítica que los compuestos que tienden a pasar a óxidos de calcio.

3ª) De los cuatro halogenuros de calcio, el fluoruro produce el efecto mayor, seguido del cloruro cálcico. El bromuro y el yoduro no se pueden ensayar con seguridad por reaccionar químicamente en la muestra.

4ª) La disminución de la intensidad de una línea, en general, es mayor para las concentraciones mayores de los elementos que se han de medir.

Entre los distintos aniones estudiados está el ión cloruro al estado de cloruro cálcico. El efecto del ión es aumentar el valor de la relación de intensidades de los pares analíticos antes citados.

Una vez hecho el resumen de esta breve exposición sobre el efecto de los aniones, se deduce que los iones cloruro y sulfato actúan de diversa manera según sea el elemento analizado. En general, predomina un -

umento de la intensidad de las líneas del elemento a analizar cuando está en presencia de uno de estos aniones. El ión nitrato no afecta sensiblemente.

2ª - Cationes. La influencia de los cationes en la intensidad de las líneas espectrales del elemento analizado ha sido también muy estudiada. La bibliografía sobre esta cuestión es, igualmente que en el efecto de los aniones, muy abundante. Se ha resumido brevemente, citando trabajos que comprenden gran número de elementos en los cuales se ha estudiado el efecto de los cationes ensayados en este trabajo.

El autor R. Hultgren (12) en el estudio del efecto de elementos en análisis espectral utiliza como fuente de excitación chispa condensada, haciendo pasar la descarga por una llama en la cual se "vaporiza" una solución de la muestra a analizar. Considera el efecto de que los elementos de bajo potencial de resonancia, cuando se añaden, tienen la probabilidad de captar energía a otros elementos de potencial de excitación alto en colisiones de segundo orden y por esta causa puede disminuir la emisión de estos últimos con la correlativa disminución de la intensidad de las líneas espectrales.



Los elementos analizados son cobre, plata, talio y cadmio. De los cuatro cationes, cuya influencia ha estudiado el autor, el sodio produce un cambio mayor en la intensidad que llega a ser de un 54% en sentido positivo. La influencia es mayor para el talio y cobre y diferente según las líneas utilizadas. En el análisis del talio, el sodio introduce un error de un 90% más que el valor verdadero.

Anteriormente se ha citado en el resumen sobre la influencia de aniones el trabajo de V.R. Ellis (8) - en el cual también hace un estudio sobre la influencia de cationes. Aplica para el análisis espectrográfico el método de llama de Lundegårdh. Las conclusiones - más interesantes se exponen a continuación.

El aluminio, en cantidad mayor de un miligramo, rebaja la intensidad de las líneas de calcio y estroncio. Este efecto es cuantitativo. El sodio puede afectar al potasio y las determinaciones tienden a rebajar la intensidad de las líneas, pero solamente para concentraciones altas, cuando la cantidad de sodio es - unas setenta y cinco veces mayor que la de potasio. Sodio y magnesio en altas concentraciones dan, por lo general, un ennegrecimiento mayor del fondo, lo que hace

disminuir la intensidad de las líneas de otros elementos, menos compensadas por adición de cantidades similares de sodio y magnesio en las muestras patrón.

Los investigadores J.K. Brody y D.T. Ewing (13) determinan el método de evitar la influencia de sodio, potasio, magnesio, calcio y fósforo en una amplia zona de concentraciones para que no afecten a la intensidad relativa de diferentes líneas de elementos metálicos: manganeso, hierro, aluminio y cobre con la línea de - bismuto Bi 2898,0 Å y estaño<sup>V</sup> plomo con Bi 3024,6 Å como patrón interno respectivamente. La excitación es - arco de corriente continua.

Al aumentar las cantidades de sodio y potasio, disminuye la intensidad de los otros elementos estudiados y las influencias varían al hacerlo las concentraciones de sodio y potasio (como cloruros). Utilizan - un regulador espectroscópico que consigue eliminar el efecto de cantidades variables de sodio, potasio, calcio y magnesio y suprime, además, por completo el empequeñecimiento debido a las bandas de cianógeno.

El efecto que producen los alcalinos y alcalinotérreos en la intensidad de las líneas espectrales del estroncio ha sido estudiado por E. Fast y J.R. -

Nielsen (14). El efecto máximo de las sales es mucho mayor con los alcalino-térreos que con los alcalinos. Para los primeros, la fluencia <sup>in</sup> sobre la relación del par analítico  $Sr/Y$  disminuye con el peso atómico. - Por el contrario, para los alcalinos aumenta.

La influencia de diferentes cationes en la intensidad de las líneas de un elemento ha sido estudiada por los investigadores W.R. Brode y D.L. Timma (15). Emplean muestras de composición muy simple y determinan las variaciones de la intensidad cuando se cambia de elemento extraño en la muestra. Los elementos ensayados son: cadmio, bismuto, cinc, plomo y estaño. - La influencia estudiada es la de estos elementos entre ellos, junto con la de manganeso, calcio, sodio, hierro, aluminio, cobre y vanadio en cada uno de ellos.

El estudio de esta serie extensa de compuestos indica que los elementos pueden colocarse en una "serie espectroquímica" de tal modo que cualquier elemento puede producir una disminución de la intensidad de las líneas en otros elementos inferiores a él en la serie y un aumento en la intensidad de las líneas de los elementos situados por encima de él. Esta serie experimental se encuentra de acuerdo con el com-

portamiento de los elementos en el arco de corriente - continúa según sus puntos de ebullición y sus potenciales de excitación.

El efecto del elemento extraño varía con la - cantidad de dicho elemento extraño presente, pero no - de una manera lineal. Dicho efecto es el mismo para - un grupo de líneas de un elemento cuya excitación em- - piece o termine en el mismo estado de energía. Sin em- - bargo, diferentes grupos de líneas son afectados de ma- - nera diversa.

En un caso determinado, estudio de los elemen- - tos Cd y Zn, A.G. House (16) aplica la influencia de - la temperatura del punto de ebullición. Las líneas - aparecen antes para el elemento que tiene la temperatu- - ra del punto de ebullición menor (cadmio primero y des- - pués cinc). Por el contrario, al estudiar el comporta- - miento de los compuestos  $CdBr$  y  $ZnI_2$  las líneas de cinc - aparecen primero que las de cadmio, porque el  $ZnI_2$  tie- - ne una temperatura de punto de ebullición más baja.

Un método de análisis de boro en presencia de - grandes cantidades de otros elementos ha sido propues- - to por R.Q. Parks (17). Utiliza el método del patrón

interno y el par analítico escogido es  $\frac{B\ 2497,7A}{Sn\ 2429,7A}$ . -  
Los análisis los verifica con muestras sólidas. Debido a la pequeña cantidad de muestra, añade un regulador espectroscópico para disminuir los efectos de excitación de los elementos extraños.

El autor estudia las influencias que ejercen - el cloruro de aluminio, cloruro sódico, cloruro cálcico, cloruro amónico, hidróxido amónico e hidróxido sódico en la relación de intensidades del par analítico. Las curvas muestran que el hidróxido sódico y el cloruro de aluminio influyen notablemente y los otros compuestos poco. Sin embargo, la intensidad de la línea de boro es reducida fuertemente en todos los casos. Estudiando la influencia de cada compuesto sobre cada una de las líneas de boro y estaño, se ve que los resultados no siempre son iguales. Es decir que la línea Sn 2429,7 A no es afectada de la misma manera que la B I 2497,7 A.

Las sales silicato sódico, cloruro sódico y - cloruro cálcico producen una disminución aproximadamente igual en ambas líneas. El cloruro de aluminio y el cloruro amónico reducen la intensidad de la línea de boro más que la de estaño, mientras que el hidróxido -

sódico reduce más la de estaño que la de boro.

Los autores C.R. Corliss y B.F. Scribner (18) determinan boro en aceros.

Este análisis presenta el problema de que la línea más sensible de boro B I 2497,73 Å, tiene la interferencia de la línea Fe II 2497,80 Å.

Cuando la energía de los electrones en el vapor del arco se reduce, al introducir un elemento de bajo potencial de ionización, la intensidad de la línea de chispa de hierro disminuye con relación a la línea de arco de boro. Los autores han estudiado la influencia del sodio y potasio en la intensidad de las dos líneas de hierro y boro. El potasio reduce el nivel de intensidad general del espectro de un modo excesivo y es eliminado. El sulfito sódico anhidro es la sal de sodio elegida por dar los mejores resultados de sensibilidad y precisión.

Un análisis de boro en tejidos de plantas ha sido determinado por F.M. Smith, W.G. Schrenk y H.H. King (19).

Estudian diversos reguladores espectroscópicos y para ello se basan en el trabajo de R.Q. Parks (18).

Lo mismo que dicho autor, eligen el método del patrón interno y el par analítico es el mismo:  $\frac{\text{Bi } 2497,7}{\text{Sn } 2429,7}$ .

Ensayan los cloruros de aluminio, calcio, sodio, amonio y litio y el sulfato sódico. Con el cloruro sódico y el de aluminio, las curvas de valoración no son rectas, se curvan en la parte inferior. Para el cloruro amónico y el sulfato sódico las curvas son algo mejores. El cloruro cálcico disminuye marcadamente la intensidad de la línea B I 2497,7 A y queda eliminada. El cloruro de litio proporciona una curva de valoración recta y una excitación en el arco uniforme y es el elegido como regulador espectroscópico.

#### SENSIBILIDAD Y PERCEPTIBILIDAD DE LAS LINEAS ESPECTRALES.

La sensibilidad espectral es una función de la relación de intensidad entre  $\frac{\text{línea}}{\text{fondo}}$ , en la que la intensidad de una línea es una función de la cantidad de la muestra vaporizada y los valores del fondo son una función de la cantidad de material consumido del electrodo más el espectro de banda u otro continuo, producido en la descarga por moléculas o partículas incandescentes de material.

Hay que distinguir entre sensibilidad absoluta

y sensibilidad relativa. Se puede definir la sensibilidad absoluta como el número de microgramos o  $\gamma$  de un elemento presentes en el electrodo que se pueden detectar y sensibilidad relativa o de concentración al porcentaje del elemento referido a la muestra dada. Si es un análisis cuantitativo, se emplea la sensibilidad relativa, mientras que si solamente es un análisis cualitativo se utiliza la sensibilidad absoluta.

La perceptibilidad es un fenómeno puramente óptico. Es la capacidad para registrar una línea espectral en una placa o película preparada para efectuar una medida de densidad. Se pueden medir líneas extremadamente débiles que no se pueden ver a simple vista, explorando el área con un fotómetro y anotando las desviaciones del galvanómetro. El procedimiento lleva al error de estructuras de bandas débiles o irregularidades en la emulsión de la película.

Para determinar el mínimo de perceptibilidad hay que medir el fondo próximo a la línea. Si no hay fondo cerca de la línea que se quiere determinar y ésta está justo por debajo del umbral de perceptibilidad, si se aumenta el tiempo de exposición, puede alcanzar un nivel perceptible. Sin embargo, si hay ya un fondo,



aunque se aumente el tiempo de exposición, no alcanza el umbral, pues aquel aumenta proporcionalmente.

La perceptibilidad de una línea espectral sobre el fondo es ligeramente mejor con una película de alto contraste, siempre que el fondo se refiera a un 80 ó un 90% de transmisión o menos. Si se tienen fondos débiles, p.e. un 95 a un 98% de transmisión, la perceptibilidad no aumenta cuando se emplean películas de contraste alto.

Según Kaiser (20), se puede definir la cantidad mínima perceptible como una cantidad tal que la diferencia de densidad de ennegrecimiento entre la línea última y el fondo es  $3\sqrt{2}$  veces la fluctuación media del fondo.

El límite de sensibilidad depende del espectrógrafo, de la placa fotográfica (las emulsiones de gran velocidad o rápidas casi siempre tienen bajo contraste), de la excitación utilizada, de la región espectral en que se trabaje y de los otros elementos presentes en la muestra. El predominio de iones producidos por átomos de potencial de ionización bajo, alcalinos, p.e. reducen el poder de excitación.

Los límites de sensibilidad espectral se deter-

minan, en la mayor parte de los casos, ensayando, progresivamente, concentraciones diluidas hasta conseguir que las líneas últimas no se puedan percibir del fondo de la placa o película.

Teóricamente, no habría límite para la sensibilidad absoluta, ya que si un átomo aislado permaneciera en la fuente de excitación durante un tiempo suficiente, podría ser excitado repetidas veces para emitir luz, acumulándola hasta dar una línea espectral perceptible. En la práctica, sin embargo, muchos de los átomos van erráticos y se salen de la fuente de excitación.

Existen diversos medios de aumentar la intensidad de una línea débil con relación a un fondo próximo y como consecuencia, rebajar el límite de sensibilidad, tanto absoluta como relativa. Se han seleccionado los dos procedimientos más aplicables para este estudio de la influencia de ciertos iones en la valoración de boro.

El primero es la elección de la anchura de la rendija óptima para las líneas analíticas de este elemento, puesto que la intensidad del fondo es proporcional a aquélla. Las rendijas más anchas aumentan el fondo sin que haya un cambio marcado en la densidad de

las líneas. Esto es debido a que el fondo consiste en un número infinito de imágenes superpuestas de la rendija. Cuando se aumenta el ancho de ésta, la superposición de cada imagen aumenta proporcionalmente. Una línea espectral, como es una longitud de onda simple y no un continuo, con rendija más ancha, aparece más ancha, pero no aumenta en densidad de ennegrecimiento porque no hay superposición de imágenes.

El otro procedimiento consiste en la elección de las condiciones de excitación. Generalmente la excitación por arco de corriente continua y electrodos soporte de grafito proporciona un fondo continuo relativamente elevado en la zona de los 2500 Å. A medida que aumenta la longitud de onda, se eleva el valor del fondo hasta llegar a la región de 3500 Å. Para longitudes de onda mayores empiezan las bandas de cianógeno que enmascaran los espectros de los elementos.

Con la técnica de excitación por chispa de alta tensión con electrodos soporte metálicos se consiguen fondos mínimos cuya transmisión oscila entre un 95 a un 98%. La obtención de estos fondos mínimos permite la utilización de emulsiones rápidas, como película de sonido negativa o placas Ilford Ordinary.

MÉTODOS DE VALORACIÓN.— Los métodos de valoración corrientemente aplicados en análisis espectrográfico son el clásico del patrón interno y el llamado de "intensidades absolutas".

1º - Patrón interno. En este método se relaciona la intensidad de una línea del elemento a analizar con la intensidad de una línea de otro elemento presente en una concentración determinada e igual en las dos muestras patrones. A dicho par de líneas se le denomina "par analítico". Para seleccionar la línea de referencia hay que tener en cuenta que las fluctuaciones producidas en los procesos de excitación y las variaciones del proceso fotográfico actúan sobre ella de un modo idéntico a como lo hacen con la línea analítica. De esta manera, la relación de intensidades del par analítico depende solamente de la concentración del elemento a investigar y sólo será afectada muy ligeramente por otros factores inevitables.

La utilización del patrón interno ofrece la ventaja de que compensa diferentes factores difíciles de regular. Se pueden clasificar en dos grupos principales. En el primero, están incluidos todos aquellos que influyen en la temperatura del arco. En el segun-

de quedan seleccionados los procesos en los cuales se -  
producen errores inevitables: iluminación desigual de -  
la rendija del espectrógrafo, medidas defectuosas del -  
tiempo y poca uniformidad en el proceso de revelado.

La precisión y exactitud que se alcanza empleando  
relaciones de intensidades es grande. Sin embargo,  
la elección del par analítico requiere una serie de condi  
ciones especiales, como hace notar L.H. Ahrens (21) -  
que en muchos casos limitan el método del patrón interno.

Cuando se estudia la influencia de elementos extra  
ños en la intensidad de una línea espectral, este méto  
do no es aconsejable.

Como se ha visto anteriormente, un elemento no  
actua en el mismo sentido y con igual fuerza en la inten  
sidad de las líneas espectrales de un mismo elemento,  
excepto en casos especiales, y con mayor motivo su influencia  
será distinta para las líneas del otro elemento usado  
como patrón interno. Si se encuentra un par analíti  
co tal que el efecto en ambas líneas sea igual, no puede  
estudiarse la influencia, pues al ser una relación -  
se anulan las influencias. Por otra parte, si el elemen  
to extraño actua de diversa manera en la intensidad

de las dos líneas, al operar con relación de intensidades, la influencia queda enmascarada.

2º - "Intensidades absolutas." (+) Este segundo método es el apropiado para el estudio de influencias de elementos extraños. El método consiste en relacionar, para la curva de valoración, la densidad de ennegrecimiento de la línea elegida o bien el logaritmo de la intensidad relativa cuando se ha pasado a este valor por medio de la curva de calibrado (H y D), con el logaritmo de la concentración del elemento analizado.

La base del análisis cuantitativo espectroquímico consiste en suponer que bajo unas condiciones determinadas, la intensidad de una línea originada en un manto de excitación es directamente proporcional a las concentraciones de los átomos excitados:

$$I_0 = K C$$

y tomando logaritmos:

$$\log I_0 = \log K + \log C$$

siendo  $I_0$  la intensidad de la línea.

Generalmente no se puede medir exactamente  $I_0$  debido a que la radiación originada en el arco <sup>de</sup> absorbe al

---

(+) Sin embargo, dichas intensidades son intensidades relativas si se refiere al método de calibración de la placa (sector de paso logarítmico).

atravesar el mismo. Cuando sólo hay trazas, la absorción es despreciable y, por tanto,  $I_0 = I$ . La gráfica que relaciona  $\log I$  con  $\log C$  da la curva de valoración con una pendiente igual a la unidad.

Cuando no existe proporcionalidad es debido a la aparición de la presencia del fenómeno de absorción y en tonces la ecuación que rige es:

$$I = K C^n$$

siendo  $n$  el factor de emisión, el cual es siempre menor que la unidad. De todos modos, al aplicar logaritmos, la ecuación exponencial se transforma en lineal:

$$\log I = \log K + n \log C$$

en la que  $n$  es la pendiente de la curva de valoración.

En el caso de operar directamente con densidades de ennegrecimiento, se pueden relacionar dichas densidades con los logaritmos de las concentraciones sin necesidad de pasar a intensidades relativas por medio de la curva de calibrado ( $H$  y  $D$ ). La ecuación que rige, entonces es:

$$S = \gamma n \log C + K$$

La densidad de ennegrecimiento de una línea espectral viene dada por:

$$S = \log \frac{d_0}{d_A}$$

$d_0$  es la desviación galvanométrica del microfotómetro - para una parte de la emulsión fotográfica no expuesta, pero revelada.  $d_A$  es la desviación para la línea espectral del elemento analizado.

Este método tiene el inconveniente de que las oscilaciones que pueden producirse por la destilación - fraccionada de los componentes del análisis y por otros influjos intervienen tanto que sólo en casos bien determinados se puede valorar con un margen adecuado de exactitud. Esta aumenta cuando las concentraciones del elemento analizado son muy pequeñas y en algunos casos (22) se llega a resultados mejores que con el método del patrón interno.

El método tiene además la ventaja de que se evitan posibles contaminaciones al introducir el patrón interno.

Los errores del método son menores cuando se emplean los logaritmos de las intensidades relativas.



Se han considerado las ventajas e inconvenientes de los dos métodos y se ha decidido verificar el estudio de la influencia de iones extraños sobre la intensidad de las líneas de boro por el método de intensidades absolutas y operar con soluciones patrones de boro en agua destilada a las cuales se añaden después compuestos químicos diferentes.

TRANSFORMACION DE SEIDEL.- Cuando se trabaja en la zona de las pequeñas concentraciones, los ennegrecimientos son débiles y se alcanza la parte baja de la curva de la zona de subexposición. El trazado de esta parte curvaz lo suficientemente preciso para su empleo en el análisis, exige un número grande de puntos que no se obtienen con los sectores de escalones corrientemente en uso. Por otra parte, no se puede leer con precisión el logaritmo de la intensidad  $Y$ , obtenido a partir de los valores de las densidades de ennegrecimiento en la curva de calibrado ( $H$  y  $D$ ).

Las dificultades desaparecen al prolongar la zona lineal de la curva de calibrado para valores más bajos de la densidad. Esto se consigue cuando la densidad  $S$  se sustituye por otra función para que haya una relación lineal entre dicha función e  $Y$ . El autor W. Seidel

fué el primero en utilizar <sup>/una</sup> transformación sencilla para rectificar la parte curva.

Por definición la densidad de ennegrecimiento - de una línea espectral es:

$$S = \log \frac{d_0}{d_A}$$

siendo  $d_0$  la desviación galvanométrica para una parte - de la placa revelada y no impresionada y  $d_A$  la correspondiente a la línea a medir. Seidel introduce una magnitud  $W$  la cual cumple:

$$W = \log \left( \frac{d_0}{d_A} - 1 \right)$$

Esta transformación conduce a veces a la obtención de curvaturas inversas. En este caso, se puede emplear una magnitud intermedia entre  $S$  y  $W$  para conseguir una linealidad práctica. Lo más sencillo es que la magnitud buscada sea el valor medio de las otras dos:

$$P = \frac{S + W}{2}$$

Esta función, naturalmente, es función unívoca de la densidad, igual que  $W$ . Si no se consigue la linealidad se toma:

$$P_a = \frac{S + a W}{1 + a}$$

en la cual a es un número positivo, elegido por tanteo. Para cada valor de a,  $P_a$  estará más cerca de la curva S ó de la W. La magnitud P está dada para  $a = 1$ .

En el trabajo de M. Honerjäger-Shon y H. Kaiser (23), en el cual se estudia ampliamente este problema, están incluidas dos tablas para calcular fácilmente, a partir de la magnitud S, las magnitudes W y P. Con la tabla 1 se pasa de la magnitud S a la W desde el valor 0,999 hasta 0,000. No es otra cosa que una tabla de logaritmos de Gauss en el orden inverso del usual. La tabla es de simple entrada para  $\log x$  y da directamente el  $\log (x - 1)$ . La tabla 2 tiene la misma ordenación - que la número 1, el paso es de S a P. En forma general, esta tabla da el paso de  $\log x$  a  $\frac{1}{2} [\log x + \log (x - 1)]$

CORRECCION DE FONDO.- La corrección de fondo consiste en restar la intensidad del fondo de la intensidad total (línea más fondo). La marcha a seguir es sencilla cuando se emplean logaritmos de las intensidades. Elegida la línea a medir, se fotometra ésta y el fondo con tigo, a distancia fija de la línea. Por medio de la curva de calibrado (obtenida previamente con una línea

de hierro próxima) se pasa de las densidades de ennegrecimiento de línea más fondo y fondo:  $S_{L+U}$  y  $S_U$  a los respectivos logaritmos de las intensidades relativas:  $Y_{L+U}$  e  $Y_U$ . Por ser  $Y_{L+U}$  e  $Y_U$  logaritmos no se puede restar - para hacer la corrección de fondo, pues implica dividir la intensidad de la línea más fondo por la intensidad - del fondo. Es preciso hallar los antilogaritmos para obtener las intensidades:  $J_{L+U}$  y  $J_U$ . Entonces se puede - restar para tener la intensidad de la línea corregida:

$$J_L = J_{L+U} - J_U$$

Como las curvas de valoración se construyen poniendo en ordenadas los logaritmos de las concentraciones y en abscisas los logaritmos de la intensidad, es preciso pasar nuevamente a logaritmo el valor de la intensidad de la - línea corregida:

$$Y_L = \log J_L$$

Este trabajo es algo laborioso y M. Honerjäger-Shon y H. Kaiser (23) han publicado un trabajo, en el - cual se simplifica mucho el cálculo, pues los autores pasan inmediatamente de  $Y_{L+U}$  e  $Y_U$  a  $Y_L$ . Para ello aplican la diferencia de logaritmos de Gauss. El proceso es el siguiente:

- 1ª) Se obtiene la diferencia  $Y_{L+U} - Y_U$
- 2ª) Con esta diferencia se va a la tabla 3 de dicho trabajo. Esta tabla es de simple entrada para  $Y_{L+U} - Y_U$  y da directamente el valor  $D$  de la corrección de fondo.
- 3ª) Se obtiene después:  $Y_L = Y_{L+U} - D$

El fundamento teórico en que se basa es el siguiente:

$$Y_L = \log J_L = \log \left( \frac{J_L + J_U}{J_U} - 1 \right) + \log J_U$$

Según 3ª debe ser,

$$Y_L = Y_{L+U} - D = \log (J_L + J_U) - D$$

Mediante las igualdades establecidas se puede poner

$$D = \log (J_L + J_U) - \log \left( \frac{J_L + J_U}{J_U} - 1 \right) - \log J_U =$$

$$\log \frac{J_L + J_U}{J_U} - \log \left( \frac{J_L + J_U}{J_U} - 1 \right)$$

Se halla entonces el valor  $D$  en la Tabla 3 representado por:  $Y_{L+U} - Y_U = \log \frac{J_L + J_U}{J_U}$

y para simplificar:  $\frac{J_L + J_U}{J_U} = x$

Esta es la nomenclatura que contiene dicha tabla, así -

para cada número ( $\log x$ ) hay la magnitud:

$$\log x - \log (x-1)$$

CORRECCION DE FONDO CUANDO SE UTILIZA LA TRANSFORMACION DE SEIDEL.— Al rectificar la curva de calibrado se pueden aplicar las ecuaciones lineales siguientes:

$$Y = \frac{W}{\gamma_W} + C_W$$

o bien

$$Y = \frac{P}{\gamma_P} + C_P$$

las constantes  $C_W$  y  $C_P$  no afectan a las operaciones de cálculo pues al formular después  $\Delta Y$  desaparecen. Con estas dos ecuaciones se calcula  $\gamma_W$  ó  $\gamma_P$ , deducido de:

$$\frac{\Delta W}{\Delta Y} = \gamma_W$$

o bien

$$\frac{\Delta P}{\Delta Y} = \gamma_P$$

como  $\Delta W$  ó  $\Delta P$  son diferencias correspondientes a dos intensidades distintas que dan un  $\Delta Y$  conocido. Un modo sencillo de obtener estas intensidades es colocar un fil

tre de escalones calibrado que se coloca delante de la rendija del espectrógrafo y tomar las intensidades dadas por los dos escalones.

Una vez obtenida la correspondiente pendiente  $\gamma_w$  ó  $\gamma_p$  se calcula en las tablas  $w_{L+U}$  y  $w_U$  ó bien  $p_{L+U}$  y  $p_U$ , valores de las densidades transformadas de línea más fondo y fondo.

La diferencia  $Y_{L+U} - Y_U$  se obtiene de:

$$Y_{L+U} - Y_U = \frac{1}{\gamma_w} (w_{L+U} - w_U)$$

o bien

$$Y_{L+U} - Y_U = \frac{1}{\gamma_p} (p_{L+U} - p_U)$$

Calculada esta diferencia se utiliza la tabla de la corrección de fondo y se lee el valor  $D$  que se ha de restar para tener el logaritmo de la intensidad de la línea corregida:

$$Y_L = Y_{L+U} - D$$

Con los valores de  $Y_L$  para diferentes concentraciones se trazan las correspondientes curvas de valoración.

## **II - TECNICAS EMPLEADAS.**



TECNICAS EMPLEADAS.

MEDIO DISPERSOR, PROCESO FOTOGRAFICO Y DENSOMETRO.- Se ha utilizado para la investigación de la valoración de boro en concentraciones mínimas el espectrógrafo Bauch & Lomb de cuarzo de dispersión mediana. Esta es de 7 A/mm para la región de 2500 A que es la empleada en este trabajo. La anchura óptima de rendija se ha calculado según la fórmula:

$$A B = \frac{2 \lambda l}{W} \quad [1]$$

A B es la anchura de la rendija; l la distancia de la rendija al prisma y W es la anchura de la cara del prisma en cm (24).

Para el Bauch & Lomb de dispersión mediana l = 65 cm; w = 6,5 cm. La zona del espectro utilizada está en las proximidades de 2500 A =  $2,5 \cdot 10^{-5}$  cm

$$A B = \frac{2 \times 2,5 \cdot 10^{-5} \times 65}{6,5} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

La ecuación [1] es válida para una iluminación coherente, cuando la rendija está iluminada por un punto

situado en el infinito. Si la imagen de la fuente luminosa se forma en la rendija por medio de una lente, la iluminación no es coherente y la imagen geométrica de la rendija es solamente la mitad de ancha de la imagen de difracción. La anchura óptima de rendija para el máximo de intensidad y resolución está dada por

$$A B = \frac{\lambda l}{W} \quad [2]$$

Para el Bauch & Lomb y la zona estudiada la anchura es, - de acuerdo con [2] , 0,03 mm.

Con objeto de obtener la máxima luminosidad, se - ha retirado el diafragma situado delante del prisma del - espectrógrafo.

La zona espectrógráfica empleada para el análisis está, aproximadamente, en la región de los 2500 A. El fondo que se obtiene con los electrodos metálicos es poco - intenso al utilizar emulsiones rápidas de bajo contraste. Las emulsiones lentas, de factor de contraste muy elevado, tienen el inconveniente de que con ellas no se pueden abarcar intervalos de ennegrecimientos correspondientes a zonas de concentraciones relativamente extensas. La sensibilidad espectral  $\frac{\Delta S}{\Delta C}$ , no aumenta cuando el fondo es - muy pequeño y se hace innecesario el empleo de emulsiones de factor de contraste elevado.

El material fotográfico ha sido de dos clases, película negativa de sonido Kodak Safety Film y placas fotográficas Ilford Ordinary. Se han hecho las curvas de calibrado para placa y película con un sector de siete escalones, con una razón de sector de 1,5.

Se han verificado cuatro curvas de calibrado. Las líneas utilizadas han sido: película Safety Film: Fe 2486,38 A y Fe 2511,77 A, placas Ilford Ordinary: Fe 2486,88 A y Fe 2498,90 A. Las pendientes o factores de contraste ( $\gamma$ ) son: 1,0, 0,8, 1,4 y 0,7 respectivamente (figs. 1, 4, 6 y 9).

Para la película fotográfica negativa de sonido y cuando las condiciones de revelado son las mismas, no es preciso hacer una curva de calibrado para cada serie de análisis, sino de vez en cuando, como comprobación de que la emulsión sigue siendo uniforme a lo largo del rollo. - Lo mismo se ha hecho con las placas Ilford, verificándose cinco curvas de calibrado para cada caja de doce placas, dando resultados iguales.

El revelador usado es Kodak D-76 de grano fino.

Fórmula D-76

Agua a 52° C .....	750 cm <sup>3</sup>
Metol .....	2 gramos
Sulfito de sosa anhidro .....	100 "

Hidroquinona .....	5 gramos
Bórax .....	2 "
Agua fría para completar un litro.	

El D-76 es un revelador poco alcalino, lo que permite una gran latitud (zona extensa de variación en los valores de ennegrecimiento). Los reveladores más alcalinos disminuyen la latitud. Se ha ensayado también el revelador D-19 con bromuro potásico, para elevar el factor de contraste, pero no se obtiene el grano lo suficiente—mente fino para poder medir las densidades con el microfotómetro.

El fijador usado tiene de fórmula:

Agua a 50°C .....	600 cm <sup>3</sup>
Hiposulfito de sosa .....	240 gramos
Sulfito de sosa anhidro .....	15 "
Agua para completar un litro.	

El tiempo de revelado es de cinco minutos a 20°C, el de lavado un minuto y el de fijado cinco minutos para la película de sonido y diez para las placas Ilford. El lavado final es de 15 minutos.

Como densómetro se ha utilizado el microfotómetro de líneas espectrales Zeiss.

ESCALA DE CONCENTRACIONES DE LAS MUESTRAS PATRONES.- La escala de concentraciones empleada se extiende desde 11'3 hasta 0'113  $\gamma/\text{cm}^3$ . Primeramente se han hecho tres soluciones de boro: A, B y C de 11'3, 1'13 y 0'113  $\gamma/\text{cm}^3$  respectivamente. Se han intercalado después varias intermedias para poder trazar con mayor exactitud las curvas de valoración. Los valores de  $\gamma$  no son números enteros por haber partido de 0'1000 g. de tetraborato sódico con diez moléculas de agua, diluidos con agua destilada a un volumen de 1000  $\text{cm}^3$ . El peso molecular del bórax es 381'28 g y el peso atómico de boro es 10'82 g. En 0'1000 g de bórax hay 0'0113 g de boro. La solución A tiene 0'0113 g de boro en 1000  $\text{cm}^3$  de solución, es por tanto, 0'00113% = 11'3  $\gamma/\text{cm}^3$ .

El bórax utilizado ha sido de la casa Merck y se ha comprobado su pureza mediante análisis espectrográfico, siendo éste satisfactorio. Se ha colocada una cantidad - algo mayor que un decigramo en un vidrio de reloj y se ha llevado a una estufa manteniéndose la temperatura a 105°C durante 20 minutos. Después se ha llevado a un desecador con  $\text{CaCl}_2$  durante dos horas, pesándose a continuación. El bórax pesado se disuelve en un matraz aforado de 1000  $\text{cm}^3$  con agua destilada hasta enrasar obteniéndose la solución A (11'3  $\gamma/\text{cm}^3$ ). Por diluciones sucesivas se han obtenido

los términos de la escala patrón de concentración de boro.

Cálculo de errores de las disoluciones patrones.

Los errores son los siguientes:

1.- Para la solución A.

a) Error de pesada:

381'28 g ..... 43'28 g

0'1000 g ..... x "

$$x = \frac{0'1000 \times 43'28}{381'28} = 0'0113 \text{ g de boro}$$

Este peso de boro se ha disuelto en un matraz aforado de 1000 cm<sup>3</sup> con agua destilada.

1000 cm<sup>3</sup> ..... 0'0113 g de boro

1 " ..... x g "

$$x = \frac{1 \times 0'0113}{1000} = 0'0000113 \text{ g/cm}^3 = 11'3 \mu\text{g/cm}^3$$

Error absoluto de la balanza = 0'0001 g

" relativo " " " =  $\frac{0'0001}{0'1000} = 1 \cdot 10^{-3}$

(Los errores del Peso molecular y del peso atómico - del boro son menores que el error cometido con la balanza y, por tanto, no afectan a los cálculos).

b) Error del matraz:

$$\epsilon_a < \pm 0'3 \text{ cm}^3$$

$$\xi_r < \frac{0.3}{1000} = 3 \cdot 10^{-4}$$

c) Error de la solución A:

$$\xi_r = 1 \cdot 10^{-3} + 3 \cdot 10^{-4} = 1.3 \cdot 10^{-3}$$

$$\xi_a = 1.3 \cdot 10^{-3} \times 11.3 = 1.5 \cdot 10^{-2}$$

$$\begin{aligned} \text{Concentración de la solución A} &= 11.3 \pm 1.5 \cdot 10^{-2} = \\ &= \underline{11.3 \text{ g/cm}^3}. \end{aligned}$$

2.- Para la solución B:

A partir de la solución A se ha obtenido la solución B, diez veces más diluida. Se han tomado 100 cm<sup>3</sup> de solución A y se han llevado a un matraz aforado de 1000 cm<sup>3</sup>, completando el volumen con agua destilada.

$$\frac{100}{1000} \times 11.3 = 1.13 \text{ g/cm}^3$$

a) Errores absolutos de aforo:

$$\text{Matraz de } 100 \text{ cm}^3 \quad \xi_a < \pm 0.08 \text{ cm}^3$$

$$\text{" } 1000 \text{ " } \quad \xi_a < \pm 0.3 \text{ "}$$

b) Errores relativos de aforo:

$$\text{Matraz de } 100 \text{ cm}^3 \quad \xi_r < \frac{0.08}{100} = 8 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{" } 1000 \text{ " } \quad \xi_r < \frac{0.3}{1000} = 3 \cdot 10^{-4}$$

c) Error de la solución B:

$$\xi_r = 1.3 \cdot 10^{-3} + 8 \cdot 10^{-4} + 3 \cdot 10^{-4} = 2.4 \cdot 10^{-3}$$

$$\xi_a = 2.4 \cdot 10^{-3} \times 1.13 = 2.7 \cdot 10^{-3}$$

Concentración de la solución B:

$$1'13 \pm 2'7 \cdot 10^{-3} = \underline{1'13 \text{ } \gamma/\text{cm}^3}$$

3.- Para la solución C:

Se ha obtenido a partir de la solución B. Se han tomado  $100 \text{ cm}^3$  de solución B con un matraz aforado y se han diluido en matraz a  $1000 \text{ cm}^3$  con agua destilada.

$$\frac{100}{1000} \times 1'13 = 0'113 \text{ } \gamma/\text{cm}^3$$

a) Errores absolutos de aforo:

Los mismos que para la solución B.

b) Errores relativos de aforo:

Los mismos que para la solución B.

c) Error de la solución C:

$$\begin{aligned} \epsilon_r &= 1'3 \cdot 10^{-3} + 2'4 \cdot 10^{-3} + 8 \cdot 10^{-4} + 3 \cdot 10^{-4} = \\ &= 4'8 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

$$\epsilon_a = 4'8 \cdot 10^{-3} \times 0'113 = 5'4 \cdot 10^{-4}$$

Concentración de la solución C:

$$0'113 \pm 5'4 \cdot 10^{-4} = \underline{0'113 \text{ } \gamma/\text{cm}^3}$$

4.- Para la solución  $A_{2/3}$ :

Se han tomado  $200 \text{ cm}^3$  de solución A y se han añadi



do 100 cm<sup>3</sup> de agua destilada.

a) Error del matraz de 100 cm<sup>3</sup>:

$$\xi_a < \pm 0.08 \text{ cm}^3$$

$$\xi_r < \frac{0.08}{100} = 8 \cdot 10^{-4}$$

b) Error de la solución A<sub>2/3</sub>:

$$\xi_r = 1.3 \cdot 10^{-3} \times 2 + 8 \cdot 10^{-4} \times 3 = 5 \cdot 10^{-3}$$

$$\xi_a = 5 \cdot 10^{-3} \times 7.53 = 3.8 \cdot 10^{-2}$$

Concentración de la solución A<sub>2/3</sub>:

$$7.53 \pm 3.8 \cdot 10^{-2} = \underline{7.5 \text{ g/cm}^3}$$

5.- Para la solución A<sub>1/2</sub>:

Se han tomado 100 cm<sup>3</sup> de solución A y se han añadido 100 cm<sup>3</sup> de agua destilada.

a) Error del matraz:

Los mismos que para la solución A<sub>2/3</sub>.

b) Error de la solución A<sub>1/2</sub>:

$$\xi_r = 1.3 \cdot 10^{-3} + 8 \cdot 10^{-4} \times 2 = 2.9 \cdot 10^{-3}$$

$$\xi_a = 2.9 \cdot 10^{-3} \times 5.65 = 1.6 \cdot 10^{-2}$$

Concentración de la solución A<sub>1/2</sub>:

$$5.65 \pm 1.6 \cdot 10^{-2} = \underline{5.6 \text{ g/cm}^3}$$

6.- Para la solución  $A_{1/3}$ :

Se han tomado  $100 \text{ cm}^3$  de solución A y se han añadido  $200 \text{ cm}^3$  de agua destilada.

a) Error del matraz:

Los mismos que para la solución  $A_{2/3}$ .

b) Error de la solución  $A_{1/3}$ :

$$\xi_r = 1'3 \cdot 10^{-3} + 8 \cdot 10^{-4} \times 3 = 3'7 \cdot 10^{-3}$$

$$\xi_a = 3'7 \cdot 10^{-3} \times 3'76 = 1'4 \cdot 10^{-2}$$

Concentración de la solución  $A_{1/3}$

$$3'76 \pm 1'4 \cdot 10^{-2} = \underline{3'7 \text{ g/cm}^3}$$

7.- Para la solución  $A_{1/5}$ :

Se han tomado  $100 \text{ cm}^3$  de solución A y se han añadido  $400 \text{ cm}^3$  de agua destilada.

a) Error del matraz:

El mismo que para la solución  $A_{2/3}$ .

b) Error de la solución  $A_{1/5}$

$$\xi_r = 1'3 \cdot 10^{-3} + 8 \cdot 10^{-4} \times 5 = 5'3 \cdot 10^{-3}$$

$$\xi_a = 5'3 \cdot 10^{-3} \times 2'26 = 1'1 \cdot 10^{-2}$$

Concentración de la solución  $A_{1/5}$ :

$$2'26 \pm 1'1 \cdot 10^{-2} = \underline{2'2 \text{ } \gamma/\text{cm}^3}$$

8.- Para la solución A<sub>1/7</sub>:

Se han tomado 100 cm<sup>3</sup> de solución A y se añaden 600 cm<sup>3</sup> de agua destilada.

a) Errores absolutos de aforo:

Matraz de 100 cm<sup>3</sup>.  $\epsilon_a < \pm 0'08 \text{ cm}^3$ .

Matraz de 500 cm<sup>3</sup>.  $\epsilon_a < \pm 0'15 \text{ cm}^3$

b) Errores relativos de aforo:

Matraz de 100 cm<sup>3</sup>  $\epsilon_r < \frac{0'08}{100} = 8 \cdot 10^{-4}$

Matraz de 500 cm<sup>3</sup>  $\epsilon_r < \frac{0'15}{500} = 3 \cdot 10^{-4}$

c) Error de la solución A<sub>1/7</sub>:

$$\epsilon_r = 1'3 \cdot 10^{-3} + 8 \cdot 10^{-4} \times 2 + 3 \cdot 10^{-4} = 3'2 \cdot 10^{-3}$$

$$\epsilon_a = 3'2 \cdot 10^{-3} \times 1'61 = 5 \cdot 10^{-3}$$

Concentración de la solución A<sub>1/7</sub>:

$$1'61 \pm 5 \cdot 10^{-3} = \underline{1'61 \text{ } \gamma/\text{cm}^3}$$

9.- Para la solución A<sub>1/9</sub>:

Se han tomado 100 cm<sup>3</sup> de solución y se añaden 800 cm<sup>3</sup> de agua destilada.

a) Errores absolutos de aforo:

Matraz de 100 cm<sup>3</sup>  $\epsilon_a < \pm 0'08 \text{ cm}^3$

Matraz de 500 cm<sup>3</sup>  $\xi_a < \pm 0'15 \text{ cm}^3$

b) Errores relativos de aforo:

Matraz de 100 cm<sup>3</sup>  $\xi_r < \frac{0'08}{100} = 8 \cdot 10^{-4}$

Matraz de 500 cm<sup>3</sup>  $\xi_r < \frac{0'15}{500} = 3 \cdot 10^{-4}$

c) Error de la solución A<sub>1</sub>/9:

$$\xi_r = 1'3 \cdot 10^{-3} + 8 \cdot 10^{-4} \times 4 + 3 \cdot 10^{-4} = 4,8 \cdot 10^{-3}$$

$$\xi_a = 4'8 \cdot 10^{-3} \times 1'26 = 6 \cdot 10^{-3}$$

Concentración de la solución A<sub>1</sub>/9

$$1'26 \pm 6 \cdot 10^{-3} = \underline{1'26 \text{ g/cm}^3}$$

10.- Para la solución A<sub>1</sub>/11

Se han tomado 100 cm<sup>3</sup> de solución A y se han añadido 1000 cm<sup>3</sup> de agua destilada.

a) Errores absolutos de aforo:

Matraz de 100 cm<sup>3</sup>  $\xi_a < \pm 0'08 \text{ cm}^3$

Matraz de 1000 "  $\xi_a < \pm 0'3 \text{ cm}^3$

b) Errores relativos de aforo:

Matraz de 100 cm<sup>3</sup>  $\xi_r < \frac{0'08}{100} = 8 \cdot 10^{-4}$

Matraz de 1000 "  $\xi_r < \frac{0'3}{1000} = 3 \cdot 10^{-4}$

c) Error de la solución A<sub>1</sub>/11:

$$\xi_r = 1'3 \cdot 10^{-3} + 8 \cdot 10^{-4} + 3 \cdot 10^{-4} = 2'4 \cdot 10^{-3}$$

$$\xi_a = 2'4 \cdot 10^{-3} \times 1'02 = 2'5 \cdot 10^{-3}$$

Concentración de la solución A<sub>1/11</sub>

$$1'02 \pm 2'5 \cdot 10^{-3} = 1'02 \text{ g/cm}^3$$

11.- Para la solución B<sub>2/3</sub>:

Se han tomado 200 cm<sup>3</sup> de solución B y se han añadido 100 cm<sup>3</sup> de agua destilada.

a) Error del matraz de 100 cm<sup>3</sup>

$$\xi_a < \pm 0'08 \text{ cm}^3$$

$$\xi_r < \frac{0'08}{100} = 8 \cdot 10^{-4}$$

b) Error de la solución B<sub>2/3</sub>

$$\begin{aligned} \xi_r &= (1'3 \cdot 10^{-3} + 2'4 \cdot 10^{-3}) 2 + 8 \cdot 10^{-4} \times 3 = \\ &= 9'8 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

$$\xi_a = 9'8 \cdot 10^{-3} \times 0'75 = 7'3 \cdot 10^{-3}$$

Concentración de la solución:

$$0'75 \pm 7'3 \cdot 10^{-3} = 0'75 \text{ g/cm}^3$$

12.- Para la solución B<sub>1/2</sub>

Se han tomado 100 cm<sup>3</sup> de solución B y se han añadido 100 cm<sup>3</sup> de agua destilada.

a) Error del matraz:

Los mismos que para la solución B<sub>2/3</sub>.

b) Error de la solución B<sub>1/2</sub>:

$$\xi_r = 1'3 \cdot 10^{-3} + 2'4 \cdot 10^{-3} + 8 \cdot 10 \times 2 = 53 \cdot 10^{-3}$$

$$\xi_a = 5'3 \cdot 10^{-3} \times 0'56 = 2'9 \cdot 10^{-3}$$

Concentración de la solución B<sub>1/2</sub>:

$$0'56 \pm 2'9 \cdot 10^{-3} = \underline{0'56 \text{ g/cm}^3}$$

13.- Para la solución B<sub>1/3</sub>:

Se han tomado 100 cm<sup>3</sup> de solución B y se han añadido 200 cm<sup>3</sup> de agua destilada.

a) Error del matraz:

Los mismos que para la solución B<sub>2/3</sub>

b) Error de la solución B<sub>1/3</sub>

$$\xi_r = 1'3 \cdot 10^{-3} + 2'4 \cdot 10^{-3} + 8 \cdot 10^{-4} \times 3 = 6'1 \cdot 10^{-3}$$

$$\xi_a = 6'1 \cdot 10^{-4} \times 0'37 = 2'3 \cdot 10^{-3}$$

Concentración de la solución B<sub>1/3</sub>:

$$0'37 \pm 2'3 \cdot 10^{-3} = \underline{0'37 \text{ g/cm}^3}$$

14.- Para la solución B<sub>1/5</sub>

Se han tomado 100 cm<sup>3</sup> de solución B y se han añadido 400 cm<sup>3</sup> de agua destilada.

a) Error del matraz:

El mismo que para la solución B<sub>2/3</sub>

b) Error de la solución B<sub>1/5</sub>:

$$\begin{aligned}\epsilon_r &= 1'3 \cdot 10^{-3} + 2'4 \cdot 10^{-3} + 8 \cdot 10^{-4} \times 5 = \\ &= 7'7 \cdot 10^{-3}\end{aligned}$$

$$\epsilon_a = 7'7 \cdot 10^{-3} \times 0'23 = 1'8 \cdot 10^{-3}$$

Concentración de la solución B<sub>1/5</sub>:

$$0'23 \pm 1'8 \cdot 10^{-3} = \underline{0'23 \text{ g/cm}^3}$$

15.- Para la solución B<sub>1/7</sub>

Se han tomado 100 cm<sup>3</sup> de solución B y se han añadido 600 cm<sup>3</sup> de agua destilada.

a) Errores absolutos de aforo:

$$\text{Matraz de } 100 \text{ cm}^3 \quad \epsilon_a < \pm 0'08 \text{ cm}^3$$

$$\text{Matraz de } 500 \text{ cm}^3 \quad \epsilon_a < \pm 0'15 \text{ cm}^3$$

b) Errores relativos de aforo:

$$\text{Matraz de } 100 \text{ cm}^3 \quad \epsilon_r < \frac{0'08}{100} = 8 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Matraz de } 500 \text{ cm}^3 \quad \epsilon_r < \frac{0'15}{500} = 3 \cdot 10^{-4}$$

c) Error de la solución B<sub>1/7</sub>

$$\begin{aligned}\epsilon_r &= 1'3 \cdot 10^{-3} + 2'4 \cdot 10^{-3} + 8 \cdot 10^{-4} \times 2 + 3 \cdot 10^{-4} = \\ &= 5'6 \cdot 10^{-3}\end{aligned}$$

$$\epsilon_a = 5'6 \cdot 10^{-3} \times 0'161 = 9'0 \cdot 10^{-4}$$

Concentración de la solución B<sub>1/7</sub>

$$0'161 \pm 9'0 \cdot 10^{-4} = \underline{0'161 \text{ g/cm}^3}$$

16.- Para la solución B<sub>1/9</sub>

Se han tomado 100 cm<sup>3</sup> de solución B y se han añadido 800 cm<sup>3</sup> de agua destilada.

a) Errores absolutos de aforo:

$$\text{Matraz de } 100 \text{ cm}^3 \quad \epsilon_a < \pm 0'08 \text{ cm}^3$$

$$\text{Matraz de } 500 \text{ cm}^3 \quad \epsilon_a < \pm 0'15 \text{ cm}^3$$

b) Errores relativos de aforo:

$$\text{Matraz de } 100 \text{ cm}^3 \quad \epsilon_r < 8 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Matraz de } 500 \text{ cm}^3 \quad \epsilon_r < \frac{0'15}{500} = 3 \cdot 10^{-4}$$

c) Error de la solución B<sub>1/9</sub>

$$\begin{aligned} \epsilon_r &= 1'3 \cdot 10^{-3} + 2'4 \cdot 10^{-3} \times 4 + 3 \cdot 10^{-4} = \\ &= 7'2 \cdot 10^{-3} \quad + 8 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

$$\epsilon_a = 7'2 \cdot 10^{-3} \times 0'126 = 9'0 \cdot 10^{-4}$$

Concentración de la solución B<sub>1/9</sub>:

$$0'126 \pm 9'0 \cdot 10^{-4} = \underline{0'126 \text{ g/cm}^3}$$

17.- Para la solución C<sub>1/2</sub>:

Se han tomado 100 cm<sup>3</sup> de solución C y se han añadido 100 cm<sup>3</sup> de agua destilada.

a) Error del matraz:

El mismo que para la solución B<sub>2/3</sub>



b) Errores de la solución  $C_{1/2}$ :

$$\xi_r = 1'3 \cdot 10^{-3} + 2'4 \cdot 10^{-3} + 4'8 \cdot 10^{-3} + 8 \cdot 10^{-4} \times \\ \times 2 = 1 \cdot 10^{-2}$$

$$\xi_a = 1 \cdot 10^{-2} \times 0'056 = 5'6 \cdot 10^{-4}$$

Concentración de la solución  $C_{1/2}$ :

$$0'056 \pm 5'6 \cdot 10^{-4} = \underline{0'056 \text{ g/cm}^3}$$

18.- Para la solución  $C_{1/9}$ :

Se han tomado  $100 \text{ cm}^3$  de solución C y se añaden -  
 $800 \text{ cm}^3$  de agua destilada.

a) Errores absolutos de aforo:

$$\text{Matraz de } 100 \text{ cm}^3 \quad \xi_a < \pm 0'08 \text{ cm}^3$$

$$\text{Matraz de } 500 \text{ cm}^3 \quad \xi_a < \pm 0'15 \text{ cm}^3$$

b) Errores relativos de aforo:

$$\text{Matraz de } 100 \text{ cm}^3 \quad \xi_r < \frac{0'08}{100} = 8 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Matraz de } 500 \text{ cm}^3 \quad \xi_r < \frac{0'15}{500} = 3 \cdot 10^{-4}$$

c) Error de la solución  $C_{1/9}$ :

$$\xi_r = 1'3 \cdot 10^{-3} + 2'4 \cdot 10^{-3} + 4'8 \cdot 10^{-3} + 3 \cdot 10^{-4} + \\ + 8 \cdot 10^{-4} \times 4 = 1'2 \cdot 10^{-2}$$

$$\xi_a = 1'2 \cdot 10^{-2} \times 0'0126 = 1'5 \cdot 10^{-4}$$

Concentración de la solución  $C_{1/9}$ :

$$0'0126 \pm 1'5 \cdot 10^{-4} = \underline{0'0126 \text{ g/cm}^3}$$

La escala completa de concentraciones es, por lo tanto, la siguiente:

A	=	11'3	$\gamma/\text{cm}^3$
A <sub>2/3</sub>	=	7'5	"
A <sub>1/2</sub>	=	5'6	"
A <sub>1/3</sub>	=	3'7	"
A <sub>1/5</sub>	=	2'2	"
A <sub>1/7</sub>	=	1'61	"
A <sub>1/9</sub>	=	1'25	"
B	=	1'13	"
A <sub>1/11</sub>	=	1'02	"
B <sub>2/3</sub>	=	0'75	"
B <sub>1/2</sub>	=	0'56	"
B <sub>1/3</sub>	=	0'37	"
B <sub>1/5</sub>	=	0'22	"
B <sub>1/7</sub>	=	0'161	"
B <sub>1/9</sub>	=	0'125	"
C	=	0'113	"
C <sub>1/2</sub>	=	0'056	"
C <sub>1/9</sub>	=	0'012	"

CLASES DE EXCITACION.- Cuando se hace un análisis espectrográfico es fundamental la selección de la fuente de excitación. Generalmente, se afirma que el arco de corriente continua de baja tensión tiene una mayor sensibilidad que la chispa de alta tensión. Por otra parte, la fidelidad es mayor en la chispa que en el arco - debido a que en este último hay tendencia a que la descarga se produzca en un punto fijo y que oscile por toda la superficie del electrodo. Una tercera fuente de excitación es el arco de corriente alterna, introducido por Duffendaek para trabajos cuantitativos, con el cual se evitan estos inconvenientes ya que la polaridad cambia 100 veces por segundo en un arco de 50 periodos/seg y por tanto toda la superficie de los electrodos está sujeta a la acción del arco al encenderse y apagarse - 100 veces por segundo. Se ha discutido mucho sobre la sensibilidad mayor o menor del arco de corriente continua o alterna. Owens, por ejemplo, afirma que el límite de sensibilidad media para el arco de corriente alterna entre electrodos de grafito es de  $10^{-6}$  a  $10^{-5}$  mg comparando con  $10^{-5}$  a  $10^{-4}$  mg para el arco de corriente continua. Jaycox y Ruehle dicen que el arco de corriente alterna es más sensible sólo en algunos casos. Probablemente, el fondo pequeño del arco de corriente alterna es un factor que favorece una sensibilidad más al

ta, pues en esencia el mecanismo es el mismo en las dos clases de arco. Otra causa probable de la mayor sensibilidad es que la capa catódica ocupa una fracción mayor en el arco.

W.F. Meggers (25) da una explicación de la menor sensibilidad de la chispa con relación al arco. La chispa favorece la excitación del segundo y más elevados órdenes del espectro a expensas del espectro de átomo neutro. Las líneas más fuertes de los átomos neutros se encuentran generalmente en las regiones visible y ultravioleta, mientras que las más fuertes de los átomos ionizados están en el ultravioleta lejano. Si un 90% de los átomos está ionizado en la chispa, el efecto en la intensidad de las líneas del átomo neutro es equivalente a diluir diez veces. Así, al suprimir las líneas espectrales de los átomos neutros y estar las más intensas de los átomos ionizados fuera de la zona de análisis corriente ultravioleta lejano<sup>13</sup> reduce considerablemente por un factor elevado la sensibilidad al tratar de detectar trazas de elementos.

/y E. Schweitzer

Sin embargo, W. Gerlach (26) inició una serie de trabajos utilizando la chispa de alta tensión con electrodos de cobre tanto para análisis de soluciones como de muestras sólidas. Después, W. Gerlach y E. Riedl

(27) analizaron bario en cantidad menor de 1 parte por millón en 0'44 mg de radio, siguiendo la técnica anterior. Durante casi diez años no se ha empleado el método hasta que Rollifson y Dodgen (24) encontraron sensibilidades muy elevadas para varios elementos metálicos cuando se excitaron sus sales con chispa entre electrodos de plata. Nachtrieb (24) presenta una tabla comparativa de sensibilidades de arco y chispa en la que se aprecia la sensibilidad mucho mayor con la técnica de chispa con electrodos de cobre o plata.

W. Gerlach dice que al analizar, p.e. sales de secadas, la chispa va del electrodo superior al inferior, atravesando la capa salina, aunque parece una fractura y fusión de cristallitos, la mayor parte del efecto consiste en fundir y proyectar estos cristallitos y es muy pequeña la cantidad de sal que llega a la columna de descarga producida por la chispa. Si se tiene una sal insoluble y finamente pulverizada y se mezcla con un poco de cloruro sódico para hacerla conductora empleando los electrodos de cobre, se obtiene frecuentemente un método de gran sensibilidad para identificar metales en dicha sal. Cuando se trata una muestra de sal húmeda, el chispeado produce una evaporación brusca de tipo explosivo de la solución y con ella saltan partículas de polvos de la sal que se evaporan en

al espacio de la chispa. En tales chispas y lo mismo - cuando se utilizan soluciones hay una evaporación casi explosiva a una temperatura muy elevada y con una densidad local grande, obteniéndose así, p.e. la serie de - Balmer del hidrógeno. Frecuentemente aparecen las líneas  $H_{\alpha}$  y  $H_{\beta}$  así como también una banda de 100 Å de - ancho con una zona de 50 Å reabsorbida. En el trabajo presente se han utilizado las fuentes de excitación de arco de corriente continua y chispa de alta tensión.

Se ha seguido la técnica de A. Rivas (28) que emplea disoluciones de la muestra empapando electrodos - de grafito. La excitación es por arco de corriente con - tina. Se ha elegido esta técnica porque se eliminan - las pérdidas mecánicas al cargar el electrodo y cuando salta el arco no hay el peligro de que se proyecte como ocurre frecuentemente con una muestra sólida.

Se ha mantenido una marcha sistemática en la car - ga de los electrodos para que las condiciones sean igua - les al hacer las distintas series de espectrogramas. An - tes de añadir las gotas de solución se ha hecho saltar - el arco entre los electrodos durante un minuto con una - intensidad de corriente de 5 amp. y después un minuto - más con 15 amp. A continuación se han dejado enfriar 2 minutos con objeto de que al caer la gota pueda ésta ab -

sorberse y no se proyecte violentamente o se evapore. Se verifica la carga del electrodo inferior y después que la última gota se ha absorbido se dejan pasar 2 minutos antes de cerrar el circuito para que salte el arco. Se deja pasar este tiempo porque sino el arco se apaga numerosas veces y las condiciones de excitación ya no son iguales.

La técnica iniciada por W. Gerlach, más sensible que la de arco de corriente continua, se ha utilizado para llegar cuantitativamente a las concentraciones inferiores de la escala.

El modo de proceder es sencillo. Se añade una gota de la solución sobre la superficie perfectamente plana de los dos electrodos que forman la pareja. La evaporación de la gota puede hacerse a temperatura ambiente. Se acelera la evaporación colocando las distintas parejas de electrodos que forman una serie de concentraciones en un bloque metálico que se calienta suavemente con un mechero de gas, por ejemplo. Cuando la solución corre al electrodo soporte, es conveniente no dejar la solución sobre el electrodo muchas horas por formarse una cantidad excesiva de sales de cobre. También influye, con una pérdida de precisión, la naturaleza higroscópica de algunas sales. Estos inconvenientes ocurren cuando -

están los electrodos cargados durante 24 horas o más.

1ª - Excitación por arco de corriente continua de baja tensión.- Se ha utilizado la excitación por arco para las concentraciones mayores de las muestras patrones.

a) Elección de las constantes del circuito.- Cuando se quiere llegar en el análisis espectrográfico a concentraciones mínimas, la elección adecuada de las constantes del circuito es fundamental para conseguir el límite de sensibilidad espectral  $\frac{\Delta S}{\Delta I}$ . Es necesario determinar la intensidad de corriente más favorable y asimismo es de gran importancia la polaridad del electrodo inferior.

Intensidad.- Según Ch. E. Harvey (29) para los elementos de potencial de ionización alto, la intensidad de corriente óptima es de 3 a 7 amp. Como el boro tiene un potencial de ionización alto: 8,28 volt. se ensaya con una intensidad de 3 y 5 amp. Otros autores, (30) sin embargo, utilizan una intensidad de 15 amp. Se han hecho distintas series de espectrogramas con intensidades distintas: 3; 5 y 15 amp.

En la tabla I vienen dadas las desviaciones galvanométricas y densidades de ennegrecimiento con intensi



dades de corriente variables para una misma concentración de boro.

El tiempo de exposición es de 15 segundos, necesario para la consumición total de la muestra. Un tiempo mayor solo conduce a la obtención de un fondo más intenso.

TABLA I

Desviaciones galvanométricas, densidades de ennegrecimiento e intensidades de corriente para una misma concentración de boro.

Soluo $\gamma/\text{cm}^3$	$d_1$	$d_2$	$d_0$	$S_1$	$S_2$	Intensidad en amp.-	Tiempo de exposición en segundos
11'3	93	70	910	0'991	1'114	5	15
"	71	55	962	1'132	1'243	"	"
"	130	98	971	0'873	0'996	"	"
"	54	41	800	1'171	1'290	15	"
"	75	59	849	1'054	1'158	"	"
"	115	89	886	0'887	0'998	"	"
"	270	200	918	0'531	0'662	3	"

$d_1$  es la desviación galvanométrica correspondiente a -  
D I 2496,78 A.

$d_2$  la correspondiente a B I 2497,78 A y  $d_0$  la de la parte de placa revelada y no expuesta.

$S_1$  y  $S_2$  son las densidades de ennegrecimiento de ambas líneas.

Se puede apreciar que los valores de la densidad obtenidos para las intensidades de 5 y 15 amp. son sensiblemente las mismas, mientras que para 3 amp. son aproximadamente la mitad. El valor del fondo decide, en cada caso, la intensidad que debe emplearse. Para 15 amp. es muy intenso, para 5 y 3 amp. es aproximadamente igual y en la zona de 2500 A queda notablemente rebajado.

Las condiciones empleadas en el circuito de arco son, por tanto, voltaje 110 volt. e intensidad 5 amp.

Polaridad del electrodo inferior-Capa catódica.- No es indiferente que el electrodo inferior sea el oátodo o el ánodo. Debido a la caída de potencial en el arco, cierta zona de éste tiene una sensibilidad mayor que las otras. Las líneas producidas por moléculas que pueden disociarse fácilmente aparecen más fuertes en las capas externas del arco, mientras que las líneas que provienen de átomos no ionizados pueden aparecer cerca del polo positivo y las de los átomos ionizados cerca del negativo.

Al arder los electrodos, por cada amperio hora se consumen 2'0 g en el ánodo y 0'8 g en el cátodo. La temperatura del ánodo es la de sublimación del carbón, esto explica el hecho de que dicha temperatura aumente con la presión de vapor. La muestra se coloca, generalmente, como electrodo positivo ya que se calienta más que el cátodo y según la ecuación de Saha (21) el grado de ionización aumenta con la temperatura. En otros casos, no obstante, es mayor la sensibilidad poniendo la muestra en el cátodo.

Los investigadores R. Mannkopf y Cl. Peters<sup>(31)</sup> observaron que los niveles electrónicos más altos en los átomos eran excitados en la zona próxima al cátodo y la llamaron capa catódica. Los iones al emigrar al cátodo forman una zona rica en iones y átomos (como resultado de la corta vida de aquellos) separada por muy poca distancia del electrodo. En esta zona hay una mayor sensibilidad para las líneas producidas por impurezas, puede ser hasta diez o veinte veces mayor que enfocando la parte central de la columna del arco.

Cuando en la muestra hay elementos de potencial de excitación bajo en proporciones apreciables, por ejemplo los alcalinos, se disminuye el efecto de la capa catódica. Se debe este hecho a que cantidades, re-

lativamente grandes, del vapor de la muestra inundan la columna del arco y el potencial de ionización efectivo del gas en el arco disminuye y con ello la temperatura. El método es óptimo para los elementos de potencial de ionización medio. Tiene poca influencia en los elementos de alto potencial de ionización, por ejemplo boro, mercurio. En estos casos la ionización es limitada y - la emigración iónica pequeña. (21 )

Se ha ensayado la polaridad del electrodo inferior haciendo varios espectrogramas cambiando el signo de dicho electrodo y se han medido las densidades de - las líneas analíticas de boro.

En la tabla siguiente se resumen los resultados experimentales obtenidos al ensayar la polaridad del - electrodo.

Según los datos obtenidos hay un ligero aumento en el valor de la densidad cuando el electrodo inferior es el cátodo. Pero como en este trabajo se ha estudiado la influencia de diversos alcalinos que influyen más en la capa catódica que en el ánodo y la diferencia en el valor de las densidades no es lo suficientemente gran de para afectar a la sensibilidad, se ha elegido el ánodo.

**TABLA II**

**Desviaciones galvanométricas, densidades de crecimiento y signo del electrodo inferior.**

<b>Solu- ción</b>	<b>Conc. de B en <math>\gamma/\text{cm}^3</math></b>	<b>Electro- do infe- rior.</b>	<b><math>d_1</math></b>	<b><math>d_2</math></b>	<b><math>d_0</math></b>	<b><math>S_1</math></b>	<b><math>S_2</math></b>	<b>Tiempo - de expo- sición - en seg.</b>
<b>A</b>	<b>11'3</b>	<b>Anodo</b>	<b>57</b>	<b>41</b>	<b>950</b>	<b>1,222</b>	<b>1,365</b>	<b>15</b>
<b>"</b>	<b>"</b>	<b>Cátodo</b>	<b>45</b>	<b>33</b>	<b>923</b>	<b>1,312</b>	<b>1,447</b>	<b>"</b>
<b>B</b>	<b>1'13</b>	<b>Anodo</b>	<b>107</b>	<b>96</b>	<b>875</b>	<b>0,912</b>	<b>0,960</b>	<b>"</b>
<b>"</b>	<b>"</b>	<b>Cátodo</b>	<b>94</b>	<b>90</b>	<b>896</b>	<b>0,980</b>	<b>0'999</b>	<b>"</b>

**b) Elección de electrodos soporte.-** Los electrodos utilizados son de grafito "special graphite spectroscopic electrodes" de la National Carbon Company con un diámetro de 8 mm. Es conveniente que tengan gran superficie para que sea mayor el número de gotas absorbidas y no resbalen éstas por los bordes. Estos electrodos es-

con gran pureza espectral y los de difícil mecanización. El cobre es el elemento que cumple mejor las condiciones requeridas juntamente con el oro y la plata, pero el mayor costo de los dos últimos hace que se utilice el cobre si no es en un caso particular. El aluminio no es un metal adecuado pues es prácticamente imposible encontrar condiciones de descarga y formas de electrodo con las cuales la descarga ataque toda la superficie con la muestra depositada. Tiene, además un inconveniente fundamental, la dificultad de encontrar aluminio completamente puro. El cinc es otro metal que se comporta pobremente en la chispa. La explicación es la formación de óxido.

La superficie del electrodo debe estar muy bien pulida para evitar concentraciones locales en la descarga. Se puede aumentar la densidad de la muestra depositada en la superficie, reduciendo el diámetro del electrodo. De este modo se aumenta la sensibilidad, pero se hace mucho más lenta la evaporación.

En este trabajo se han utilizado dos clases de electrodos soporte, primeramente de cobre electrolítico nacional. Hecho el análisis espectrográfico correspondiente, se demuestra que contiene hierro como impureza. Como la excitación empleada es de chispa, se tiene, aun-

que muy debil, la línea de Fe 2497,80 A que interfiere --  
con la B I 2497,73 A, la línea más fuerte del doblete de  
boro. Se han usado también electrodos de plata pura. Ve  
rificado el análisis espectrográfico, se comprueba que --  
contiene impurezas de cobre y ligeros indicios de hierro.

La línea analítica de boro empleada con chispa --  
de alta tensión queda, por tanto, limitada a la B I --  
2496,78 A.

El diámetro de los electrodos de cobre es de 4 --  
mm y el de los de plata 5 mm.

### **III - RESULTADOS EXPERIMENTALES E INTERPRETACION.**



## RESULTADOS EXPERIMENTALES E INTERPRETACION.

---

En el estudio de la influencia de iones extraños en la valoración de boro en concentraciones mínimas, se ha operado, en primer lugar, con soluciones de este elemento exentas de iones. Se han obtenido diferentes curvas de valoración y se ha llegado a los límites de sensibilidad de boro que pueden lograrse con las dos clases de excitación experimentadas (arco y chispa).

A continuación, se ha añadido a ciertas soluciones de boro los diferentes compuestos seleccionados para la determinación de la influencia de los iones, tanto cationes como aniones.

El estudio se ha verificado tomando como parámetro de medida las densidades de ennegrecimiento de cada una de las líneas analíticas de boro y con objeto de obtener resultados cuantitativos más exactos se ha ampliado dicho estudio considerando como parámetro de medida - el logaritmo de las intensidades relativas de boro, una vez efectuada la corrección de fondo en los casos necesarios.

a 0'012  $\gamma/\text{cm}^3$ ).

a) Concentraciones de boro en las soluciones de -  
11'3 a 1'13  $\gamma/\text{cm}^3$ . - Se han verificado diver-  
sas series de espectrogramas con las condiciones descri-  
tas en el capítulo anterior. En la primera serie se ha  
trabajado con película negativa de sonido Kodak Safety -  
Film. Los resultados de la fotometría y el log. de las  
concentraciones se dan en la tabla III.

Para pasar de densidades de ennegrecimiento (S)  
al log de intensidades relativas (Y) se ha trazado la -  
curva de calibrado (H y D), siendo la línea de hierro -  
elegida Fe 2511'77 Å. Los datos para construir dicha -  
curva vienen dados en la tabla IV.

TABLA IV

Log. de intensidades relativas y densidades de -  
ennegrecimiento para los distintos escalones del sector.

Escalones	$d_{\text{Fe}}$	$d_o$	$S_{\text{Fe}}$	$Y_{\text{Fe}}$
1	28'5	1002	1'556	1'233
2	48'5	"	1'315	1'057
3	57	"	1'255	0'880
4	79'5	"	1'103	0'704
5	117	"	0'933	0'527
6	154'5	"	0'812	0'352
7	194'5	"	0'712	0'176

Con estos datos se obtiene la curva de calibrado (fig. 1).

En la curva de calibrado se han leído los logaritmos de las intensidades relativas a partir de las densidades de ennegrecimiento de las dos líneas de boro más fondo y de los fondos respectivos, tomados a distancia fija de cada línea. Los resultados vienen en la tabla V.

TABLA V

Logaritmos de las intensidades relativas de línea más fondo y fondo.

Solución	$Y_{1+f_1}$	$Y_{2+f_2}$	$Y_{f_1}$	$Y_{f_2}$
A	1,070	1,275	0,313	0,313
A <sub>2/3</sub>	0,937	1,180	0,371	0,421
A <sub>1/2</sub>	0,873	1,055	0,413	0,374
A <sub>1/3</sub>	0,608	0,750	0,275	0,280
A <sub>1/7</sub>	0,528	0,560	0,299	0,274
A <sub>1/9</sub>	0,546	0,575	0,413	0,383
B	0,563	0,530	0,416	0,416

Con los datos de esta Tabla se ha formulado la diferencia  $Y_{L+U} - Y_U$  y se ha obtenido el valor D median

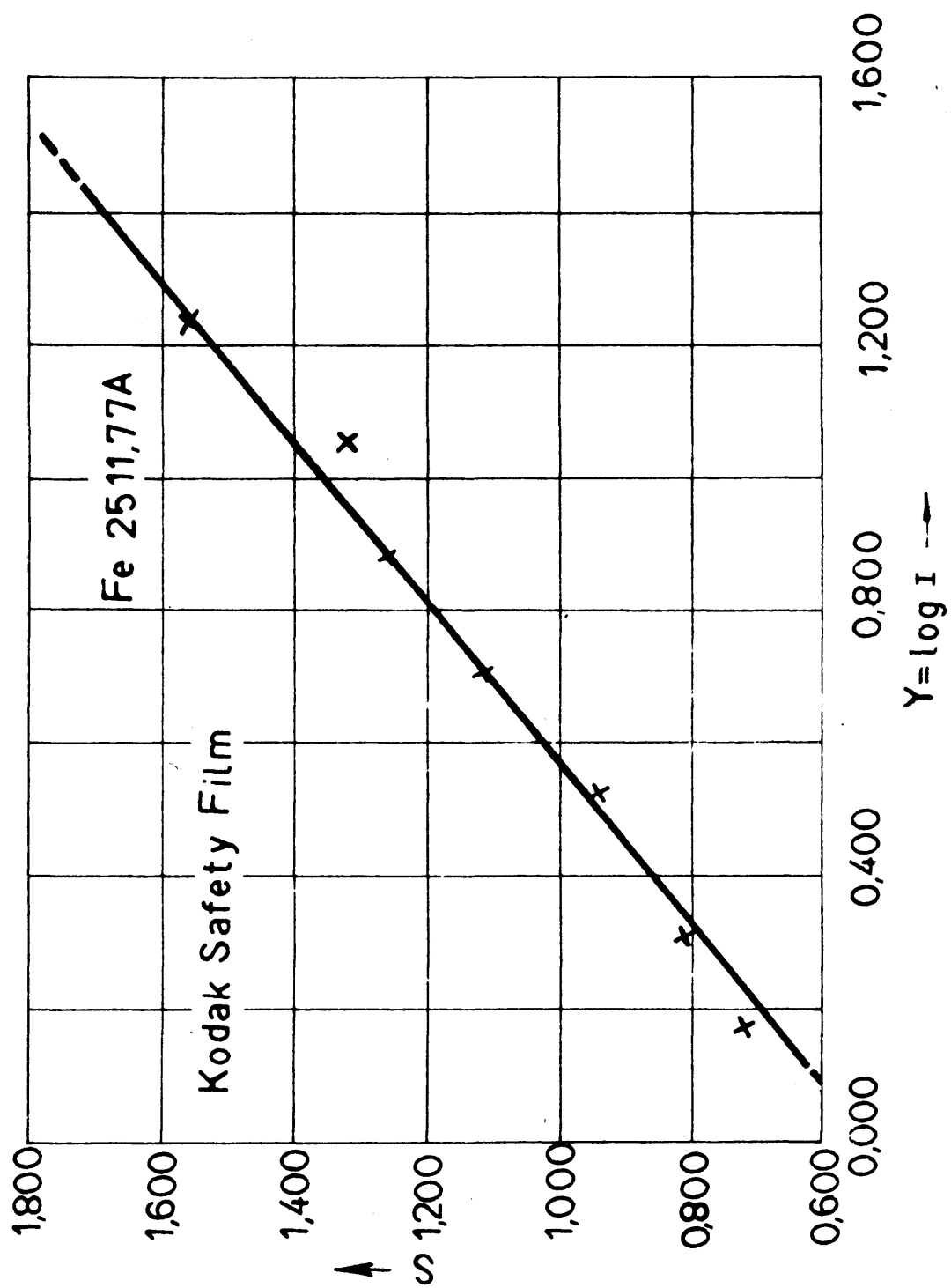


Fig. 1

te la Tabla de corrección de fondo (pág. 25 ). El logaritmo de la intensidad de la línea ya corregida está dada por:

$$Y_L = Y_{L+U} - D$$

En la Tabla siguiente vienen expresados los distintos pesos.

TABLA VI

Diferencias de logaritmos de intensidades de línea más fondo y fondo, correcciones de fondo y logaritmo de intensidades de línea corregida.

Solución.	$Y_{l+f_1} - Y_{f_1}$	D	$Y_1$	$Y_{2+f_2} - Y_{f_2}$	D	$Y_2$
A	0'757	0'083	0'987	0'962	0'050	1'225
A <sub>2/3</sub>	0'566	0'138	0'799	0'759	0'083	1'097
A <sub>1/2</sub>	0'460	0'185	0'688	0'681	0'101	0'954
A <sub>1/3</sub>	0'333	0'271	0'337	0'470	0'180	0'570
A <sub>1/7</sub>	0'229	0'387	0'141	0'286	0'317	0'243
A <sub>1/9</sub>	0'133	0'579	1'965	0'192	0'447	0'128
B	0'147	0'542	0'021	0'164	0'502	0'078

Se ha relaciona-do el logaritmo de las intensidades relativas con el logaritmo de las concentraciones, - obteniéndose las curvas de valoración (fig. 2). Se han



TABLA VII

Desviaciones galvanométricas, densidades de emegrecimiento y log de las concentraciones de boro en  $\gamma/\text{cm}^3$ .

Solu- ción	$d_1+f_1$	$d_2+f_2$	$df_1$	$df_2$	$d_0$	$S_1+f_1$	$S_2+f_2$	$Sf_1$	$Sf_2$	Conc. de Boro en $\gamma/\text{cm}^3$	Log.conc.	Nº de gotas	Tiempo de exposición
A	35	21'5	139	134	688	1'294	1'534	0'695	0'711	11'3	1'053	15	15
A <sub>1/2</sub>	61	44'5	138	132	706	1'064	1'201	0'729	0'728	5'6	0'748	"	"
A <sub>1/3</sub>	64'5	50	119	122	728	1'052	1'163	0'786	0'776	3'7	0'568	"	"
A <sub>1/7</sub>	91	88'5	130	135	730	0'904	0'916	0'749	0'733	1'61	0'207	"	"
A <sub>1/9</sub>	92	84	133	130	745	0'908	0'948	0'748	0'768	1'25	0'097	"	"

incluido, también con trazo de puntos, las curvas de valoración a partir de los logaritmos de las intensidades relativas de fondo más línea.

En las mismas condiciones, se ha hecho una segunda serie de espectrogramas. Los resultados de la fotometría vienen expresados en la Tabla VII.

La curva de oalibrado utilizada es la misma que se ha empleado en la serie anterior. En ella se han leido los log. de las intensidades relativas a partir de - las densidades de ennegrecimiento de las dos líneas de - boro más fondo y los fondos respectivos. Los resultados vienen en la Tabla VIII.

TABLA VIII

Logaritmos de las intensidades relativas de lí-  
nea más fondo y fondo.

Solución	$Y_{1+f_1}$	$Y_{2+f_2}$	$Y_{f_1}$	$Y_{f_2}$
A	0'929	1'205	0'235	0'261
A <sub>1/2</sub>	0'663	0'821	0'252	0'275
A <sub>1/3</sub>	0'650	0'775	0'340	0'327
A <sub>1/7</sub>	0'477	0'492	0'300	0'277
A <sub>1/9</sub>	0'482	0'526	0'298	0'333



Con los datos de esta Tabla se ha hecho la corrección de fondo, como en series anteriores, obteniéndose la Tabla IX.

TABLA IX

Diferencias de logaritmos de intensidades de línea más fondo y fondo, correcciones de fondo y logaritmos de intensidades de línea corregida.

Solución.	$Y_{1+f_1}-Y_{f_1}$	D	$Y_1$	$Y_{2+f_2}-Y_{f_2}$	D	$Y_2$
A	0'694	0'098	0'831	0'944	0'052	1'153
A <sub>1/2</sub>	0'411	0'213	0'450	0'546	0'145	0'676
A <sub>1/3</sub>	0'310	0'292	0'358	0'448	0'192	0'583
A <sub>1/7</sub>	0'177	0'475	0'002	0'215	0'408	0'084
A <sub>1/9</sub>	0'184	0'462	0'020	0'193	0'445	0'081

Las curvas de valoración, obtenidas como en la serie anterior, se han representado en la fig. 3 . Asimismo se han representado con trazo de puntos las curvas de valoración obtenidas con los logaritmos de las intensidades relativas, sin corrección de fondo.

En la tercera serie de espectrogramas se ha cambiado la emulsión fotográfica. Los espectrogramas se han impresionado sobre placa fotográfica Ilford Ordinary.

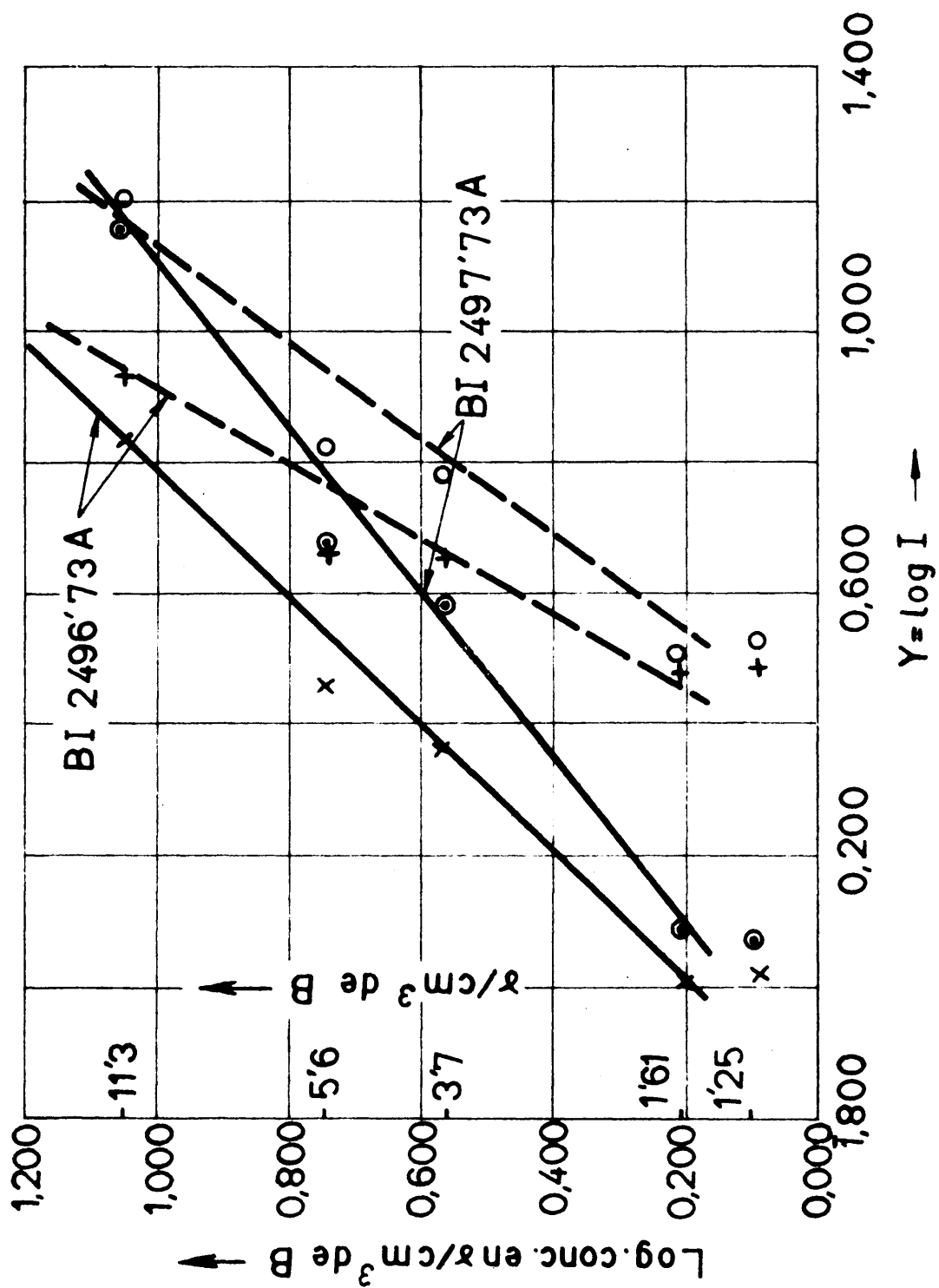


Fig. 3

TABLA X.

Desviaciones galvanométricas, densidades de emnegrecimientos y log de las concentraciones de boro en  $\gamma/\text{cm}^3$ .

Solu o 16H	$d_1+f_1$	$d_2+f_2$	$d_{f1}$	$d_{f2}$	$d_0$	$S_1+f_1$	$S_2+f_2$	$S_{f1}$	$S_{f2}$	Conc. de boro en $\gamma/\text{cm}^3$	Log. comp.	Nº de gotas	Tiempo de exposición en seg.
A	173	121'5	608	600	970	0'749	0'902	0'203	0'209	11'3	1'053	30	15
A <sub>2</sub> /3	200'5	137	611	608	970	0'685	0'850	0'201	0'203	7'5	0'875	"	"
A <sub>1</sub> /2	206	152'5	548	548	969	0'694	0'803	0'257	0'257	5'6	0'748	4	"
A <sub>1</sub> /3	287'5	268	604	597	973	0'529	0'560	0'207	0'209	3'7	0'568	"	"
A <sub>1</sub> /5	355	315'5	600	594	967	0'435	0'486	0'207	0'211	2'2	0'342	"	"
A <sub>1</sub> /9	431'5	427	572'5	568	944	0'340	0'345	0'217	0'221	1'25	0'097	"	"
B	397'5	390	518	518	934	0'371	0'379	0'256	0'256	1'13	0'053	"	"

Los resultados de la fotometría se dan en la Tabla anterior..

La curva de calibrado utilizada para placa Ilford Ordinary se ha construido con la línea Fe 2498'90 A. - Los datos para el trazado de la curva vienen en la Tabla XI.

TABLA XI

Log. de intensidades relativas, densidades de en negrecimiento para los distintos escalones del sector.

Esca- lones	$d_{Fe}$	$d_o$	$S_{Fe}$	$Y_{Fe}$
1	95	550	0'762	1'233
2	142	"	0'588	1'057
3	165	"	0'522	0'880
4	220	"	0'398	0'704
5	294	"	0'272	0'527
6	356	"	0'189	0'352

Con estos datos se obtiene la curva de calibrado (fig. 4).

Los log ritmos de las intensidades relativas de las dos líneas de boro más fondo y fondo, leídos en la

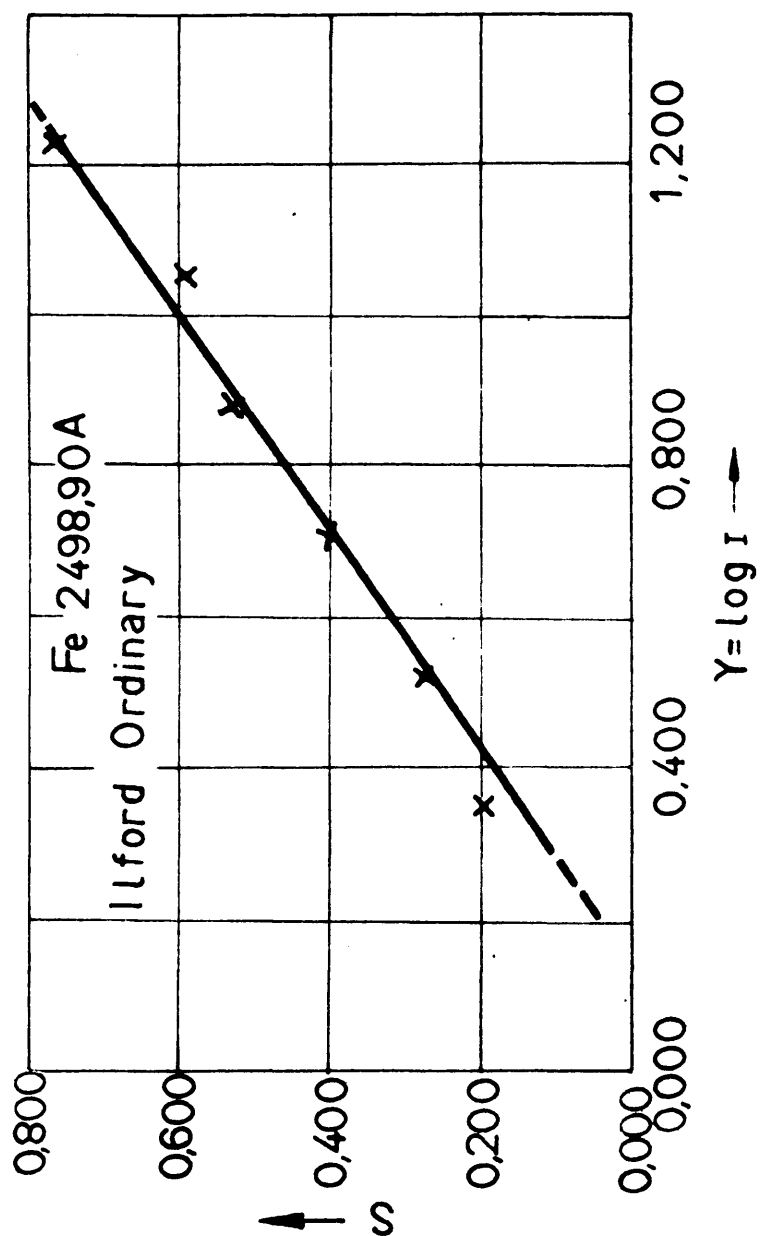


Fig.4

curva de calibrado, están ordenados en la Tabla XII.

TABLA XII

Logaritmos de las intensidades relativas de línea más fondo y fondo.

Solu- ción	$Y_{1+f_1}$	$Y_{2+f_2}$	$Y_{f_1}$	$Y_{f_2}$
A	1'205	1'429	0'425	0'434
$A_{2/3}$	1'115	1'347	0'415	0'425
$A_{1/2}$	1'124	1'282	0'503	0'503
$A_{1/3}$	0'890	0'987	0'458	0'434
$A_{1/5}$	0'759	0'826	0'458	0'437
$A_{1/9}$	0'620	0'665	0'445	0'440
B	0'666	0'675	0'501	0'501

Con estos datos se hace la corrección de fondo, análogamente a como se ha hecho en las series anteriores. La tabla siguiente contiene los diferentes pasos y el resultado final.

Las curvas de valoración obtenidas con los datos de la Tabla XIII se han representado en la (fig. 5) También se han incluido, con trazos de punto, las curvas trazadas con los datos de la Tabla XII, es decir, -

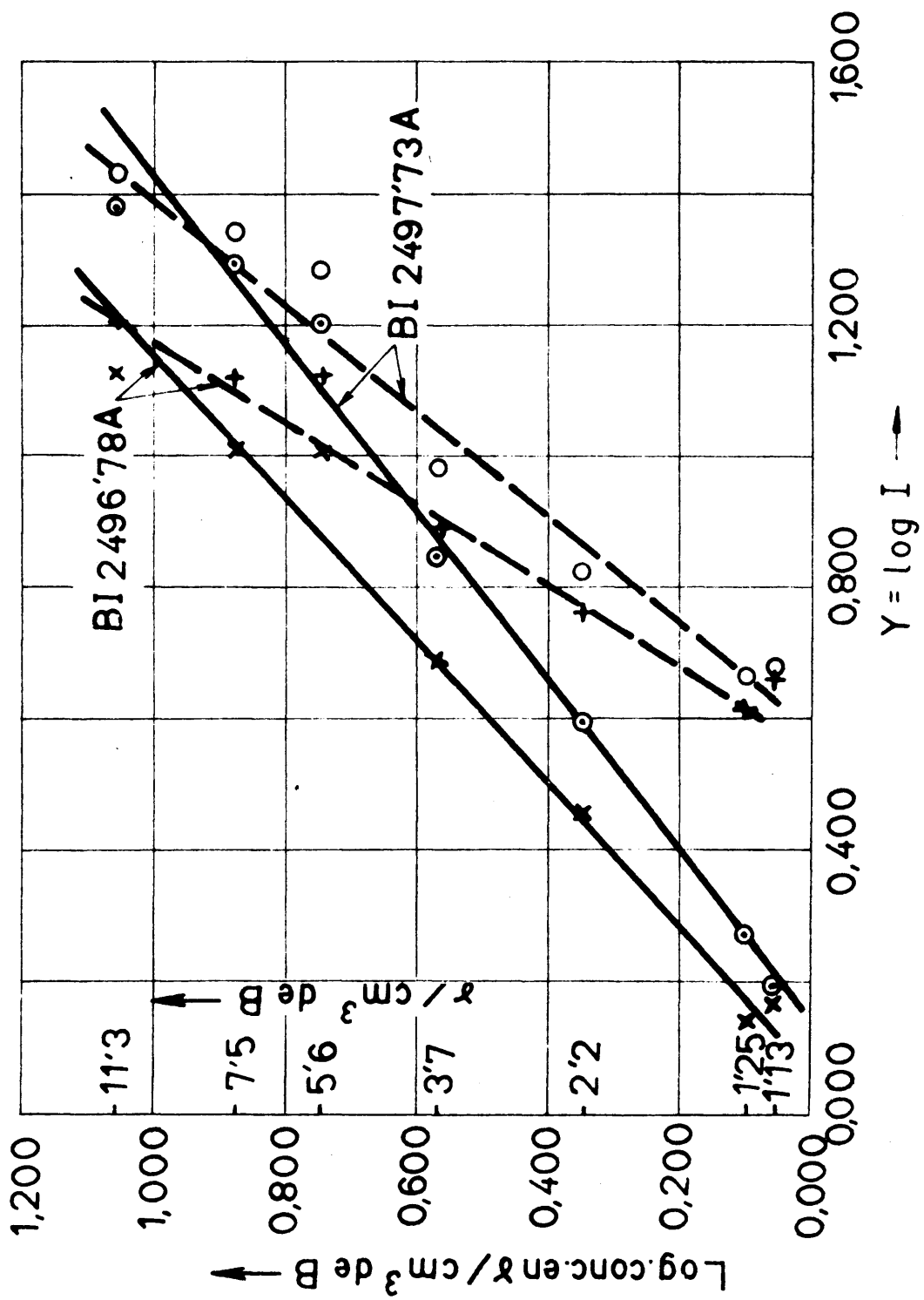


Fig. 5

sin corrección de fondo.

TABLA XIII

Diferencias de logaritmos de intensidades de líneas más fondo y fondo, correcciones de fondo y logaritmos de intensidades de línea corregida.

Solu- ción	$Y_{1+f_1}-Y_{f_1}$	D	$Y_1$	$Y_{2+f_2}-Y_{f_2}$	D	$Y_2$
A	0'780	0'079	1'126	0'995	0'046	1'383
A <sub>2/3</sub>	0'700	0'097	1'018	0'922	0'055	1'292
A <sub>1/2</sub>	0'621	0'119	1'005	0'779	0'079	1'203
A <sub>1/3</sub>	0'432	0'201	0'689	0'553	0'143	0'844
A <sub>1/5</sub>	0'301	0'301	0'458	0'389	0'228	0'598
A <sub>1/9</sub>	0'175	0'479	0'141	0'225	0'393	0'272
B	0'165	0'500	0'166	0'174	0'481	0'194

b) Concentraciones de boro en las soluciones de -  
1'13 a 0'113  $\gamma/\text{cm}^3$ . La emulsión empleada para  
obtener estas curvas de valoración es la de Kodak Safety,  
más sensible que la de placas Ilford Ordinary. En la Ta  
bla XIV se dan los resultados de la fotometría de una se  
rie de espectrogramas que alcanzan una zona de concentra  
ciones de 1'13 a 0'113  $\gamma/\text{cm}^3$ .



TABLA XIV

Desviaciones galvanométricas, densidades de emigración y log. de las concentraciones de boro en %cm.

Solu o/cm	d <sub>1</sub> +f <sub>1</sub>	d <sub>2</sub> +f <sub>2</sub>	d <sub>f1</sub>	d <sub>f2</sub>	d <sub>o</sub>	S <sub>1</sub> +f <sub>1</sub>	S <sub>2</sub> +f <sub>2</sub>	S <sub>f1</sub>	S <sub>f2</sub>	Cons. de Boro	Log. cons.	Nº de gotas	Tiempo de exposición
B	78'5	62	144	147	457'5	0'765	0'868	0'502	0'493	1'13	0'053	15	15
B <sub>1/2</sub>	88	76	139	139	475	0'732	0'797	0'535	0'535	0'56	1'748	"	"
B <sub>1/3</sub>	97	86	150	151	485	0'699	0'751	0'510	0'507	0'37	1'568	"	"
B <sub>1/5</sub>	109	96	163	159	493	0'656	0'711	0'481	0'492	0'22	1'342	"	"
B <sub>1/7</sub>	133	121	191	193	484	0'561	0'602	0'404	0'399	0'161	1'207	"	"
B <sub>1/9</sub>	93	88	136	134	430	0'665	0'688	0'501	0'507	0'125	1'097	"	"
C	93	87	129	129	451	0'685	0'714	0'543	0'543	0'113	1'053	"	"

Para trazar la curva de calibrado (H y D) se ha utilizado la línea Fe 2486,38 Å. Se han obtenido, también, los valores W y P de la Transformación de Seidel. En la Tabla XV se dan los valores correspondientes de S, W y P a partir de las desviaciones galvanométricas.

TABLA XV

Desviaciones galvanométricas, S, W y P y log de las intensidades relativas para los distintos escalones del sector.

Esca- lones	$d_{Fe}$	$d_o$	$S_{Fe}$	$W_{Fe}$	$P_{Fe}$	$Y_{Fe}$
1	32	337	1'083	1'046	1'065	1'233
2	64	"	0'782	0'704	0'743	1'057
3	85	"	0'659	0'552	0'606	0'880
4	117	"	0'520	0'364	0'442	0'704
5	182	"	0'328	0'052	0'190	0'527
6	227	"	0'232	-0'151	0'041	0'352
7	267	"	0'161	-0'348	-0'094	0'176

Con estos datos se han trazado las curvas de calibrado correspondientes a S, W y P (fig. 6).

En esta gráfica se han leído en la curva de ca-

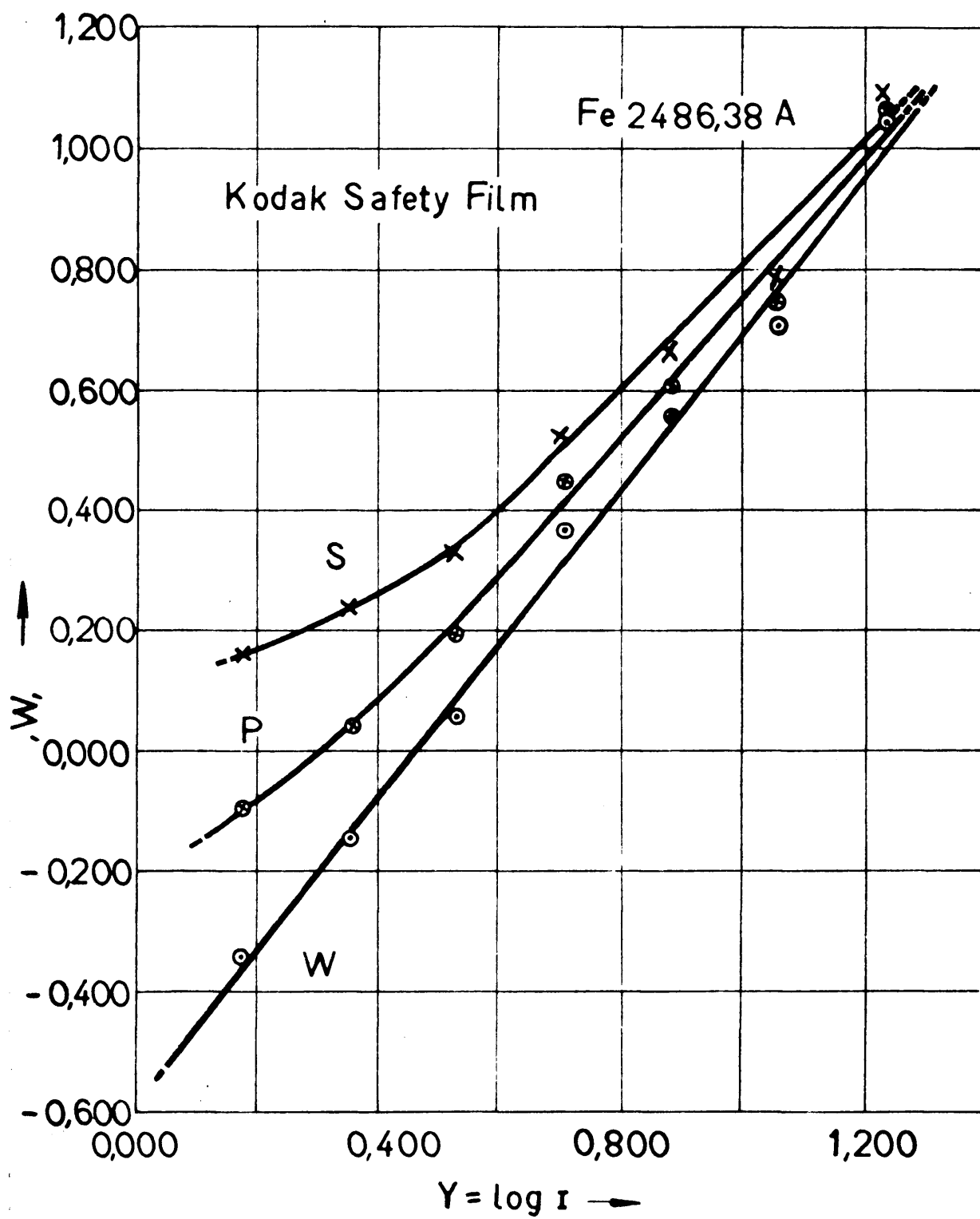


Fig. 6

librado S los logaritmos de las intensidades relativas - correspondientes a las diferentes densidades de ennegrecimiento ( S ) de cada línea de bota más fondo y los fondos respectivos. En la Tabla siguiente vienen expresados los valores correspondientes a los logaritmos de las intensidades relativas de línea más fondo y fondo.

TABLA XVI

Logaritmos de las intensidades relativas de línea más fondo y fondo.

Solu- ción.	$Y_{1+f_1}$	$Y_{2+f_2}$	$Y_{f_1}$	$Y_{f_2}$
B	0'970	1'070	0'704	0'685
B <sub>1/2</sub>	0'935	1'003	0'737	0'737
B <sub>1/3</sub>	0'900	0'953	0'712	0'710
B <sub>1/5</sub>	0'858	0'915	0'685	0'695
B <sub>1/7</sub>	0'752	0'804	0'605	0'600
B <sub>1/9</sub>	0'865	0'893	0'703	0'710
C	0'887	0'917	0'745	0'745

Como en las series anteriores, con estos datos - se hace la corrección de fondo. La Tabla XVII resume la marcha del cálculo.

TABLA XVII

Diferencias de logaritmos de intensidades de línea más fondo y fondo, correcciones de fondo y logaritmos de intensidades de línea corregida.

Solución.	$Y_{1+f_1}-Y_{f_1}$	D	$Y_1$	$Y_{2+f_2}-Y_{f_2}$	D	$Y_2$
B	0'266	0'339	0'631	0'384	0'231	0'839
B <sub>1/2</sub>	0'198	0'436	0'499	0'266	0'339	0'664
B <sub>1/3</sub>	0'188	0'454	0'446	0'243	0'368	0'585
B <sub>1/5</sub>	0'173	0'483	0'375	0'220	0'401	0'514
B <sub>1/7</sub>	0'147	0'542	0'210	0'204	0'426	0'378
B <sub>1/9</sub>	0'163	0'505	0'360	0'183	0'464	0'429
C	0'142	0'555	0'332	0'172	0'485	0'432

Se han trazado las curvas de valoración llevando en ordenadas el logaritmo de las concentraciones y en abscisas el logaritmo de las intensidades relativas corregidas. Con trazo de puntos, se han representado las curvas sin corrección de fondo (fig. 7).

Se han comparado las curvas de valoración obtenidas anteriormente para la zona de concentraciones de 1'13 a 1'13 g/cm<sup>3</sup>. En la tabla siguiente se expresa el valor de las pendientes de las dos líneas analíticas para valo

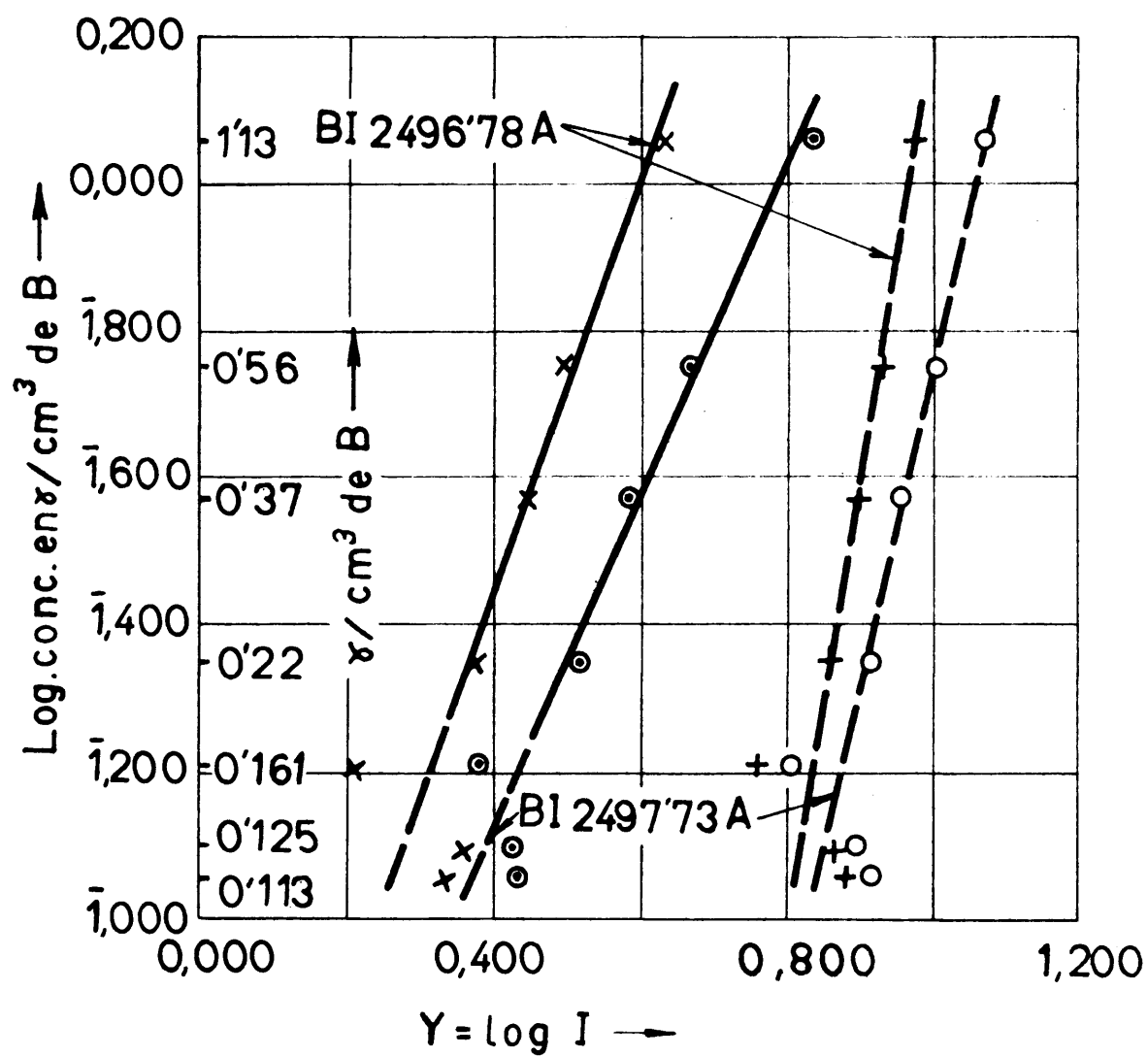


Fig. 7

res de Y con y sin corrección de fondo en las distintas series de espectrogramas efectuados.

TABLA XVIII

Pendientes de las curvas de valoración de las líneas B I 2496,78 A y B I 2497,73 A con y sin corrección de fondo correspondientes a las figs. 2, 3 y 5.

Fig.	B I 2496,78 A		B I 2497,73 A	
	Fondo corregido.	Fondo sin corregir.	Fondo corregido.	Fondo sin corregir.
2	1'0	1'6	0'8	1'2
3	1'0	1'8	0'8	1'4
5	0'9	1'6	0'8	1'2

Como puede verse, la corrección de fondo permite para línea analítica B I 2496,78 A una pendiente unidad, óptima para la valoración. Con la línea B I 2497,73 A, la pendiente, corregido el fondo, es 0'8 para todas las series. Los resultados son perfectamente reproducibles para los dos términos espectrales. Es de notar la uniformidad en los resultados con el fondo corregido. No corregir el fondo conduce a una mayor dispersión de los puntos y reduce la sensibilidad a ambas líneas espectrales, lo que implica un aumento en el valor de la pendiente. Otro error que introduce el fondo en este caso es -

que disminuye el paralelismo de ambos términos del do-  
blete.

Las curvas de valoración para la zona de concen-  
tración de 1'13 a 0'113  $\gamma/\text{cm}^3$  tienen una pendiente ma-  
yor, como era de esperar por disminuir la sensibilidad.  
Prácticamente, con excitación por arco de corriente con-  
tínua y electrodos de grafito, el límite de sensibili-  
dad para análisis cuantitativo es de 0'22  $\gamma/\text{cm}^3$ , pues -  
como puede verse en la gráfica de la fig. 7, verifica -  
aún la corrección de fondo, la dispersión obtenida impi-  
de continuar la curva de valoración. Para un análisis  
cualitativo sí puede apreciarse boro por debajo de 0'113  
 $\gamma/\text{cm}^3$ .

Las pendientes para las curvas de la fig 7 son:

B I 2496,78 A	Fondo corregido	2,7
	Fondo sin corregir	5,8
B I 2497,73 A	Fondo corregido	2,2
	Fondo sin corregir	4,2

Las dispersiones con fondo y sin fondo corregido  
son nulas. Este hecho comprueba que para concentracio-  
nes cada vez menores y en las proximidades del límite de  
sensibilidad de un elemento, se puede obtener la curva -  
de valoración relacionando, solamente, el logaritmo de la



concentración con el logaritmo de la intensidad relativa de una línea analítica.

Debido a los efectos ejercidos por la curva característica de la emulsión fotográfica, los cuales dependen de diversas variables complejas, los resultados experimentales de los valores de la razón de intensidades de los componentes del doblete no dan exactamente el valor 2. Estos resultados experimentales oscilan entre 1'98 y 1'17. Por esta razón, las curvas de valoración para las dos líneas componentes del doblete no son perfectamente paralelas.

2º - Curvas de valoración obtenidas por chispa de alta tensión.- Con objeto de poder valorar concentraciones más diluidas de boro, se han verificado diversas series de espectrogramas utilizando la técnica de Gerlach. El material fotográfico usado es placas Ilford Ordinary, Los electrodos soporte son de cobre y de plata. La dispersión obtenida en estas curvas de valoración es menor, prácticamente nula, y las pendientes mejoran con relación a las obtenidas con excitación por arco y electrodos soporte de grafito para la misma zona de concentraciones, pues oscilan de 1'5 a 2'1 según las diferentes series obtenidas para la línea B I 2496,78 A.

a) Con electrodos soporte de cobre.- Primeramente

TABLA XIX

Desviaciones galvanométricas, densidades de ennegrecimiento y log de las concentraciones de boro en  $\gamma/\text{cm}^3$ .

Solu ción	d <sub>1</sub> +f <sub>1</sub>	d <sub>2</sub> +f <sub>2</sub>	df <sub>1</sub>	df <sub>2</sub>	d <sub>0</sub>	S <sub>1</sub> +f <sub>1</sub>	S <sub>2</sub> +f <sub>2</sub>	Sf <sub>1</sub>	Sf <sub>2</sub>	Conc. de boro en $\gamma/\text{cm}^3$	Log. conc.	Nº de gotas	Tiempo de exposición en seg.
B	122	63	574	634	730	0'777	1'064	0'104	0'064	1'13	0'053	2	60
B <sub>1</sub> /2	248	130	610	675	730	0'468	0'749	0'078	0'034	0'56	1'748	"	"
B <sub>1</sub> /7	360	215,5	603	668	730	0'307	0'530	0'083	0'038	0'161	1'207	"	"
C <sub>1</sub> /2	491'5	299'5	608	673	734	0'174	0'390	0'082	0'038	0'056	2'748	"	"
C <sub>1</sub> /9	573	407	620	675	725	0'102	0'250	0'068	0'031	0'012	2'097	"	"

se ha hecho una serie de espectrogramas que comprende la zona de concentraciones de B a  $C_{1/9}$  ( $1'13$  a  $0'012 \text{ g/cm}^3$ ) Los resultados de la fotometría y el logaritmo de las concentraciones se incluyen en la Tabla XIX.

Con los valores de  $S_1$  y  $S_2$  de esta Tabla se han -  
construido unas curvas de valoración que relacionan las -  
densidades de ennegrecimiento con el logaritmo de las con-  
centraciones respectivas (fig. 8). Queda perfectamente -  
definida la zona de subexposición, aunque se ha utilizado  
una técnica de mayor sensibilidad. Es preciso, por consi-  
guiente, aplicar la transformación de Seidel con la correc-  
ción de fondo pertinente, para el análisis en esta zona -  
de concentraciones, pues las curvas tienden a hacerse -  
asintóticas al eje de las concentraciones.

La línea de hierro elegida para trazar la curva  
de calibrado (H y D) en la cual se han de leer los loga-  
rítmos de las intensidades relativas es la Fe 2495,88 A.-  
En la Tabla XX se expresan los datos para construir la -  
curva con los valores S y W.

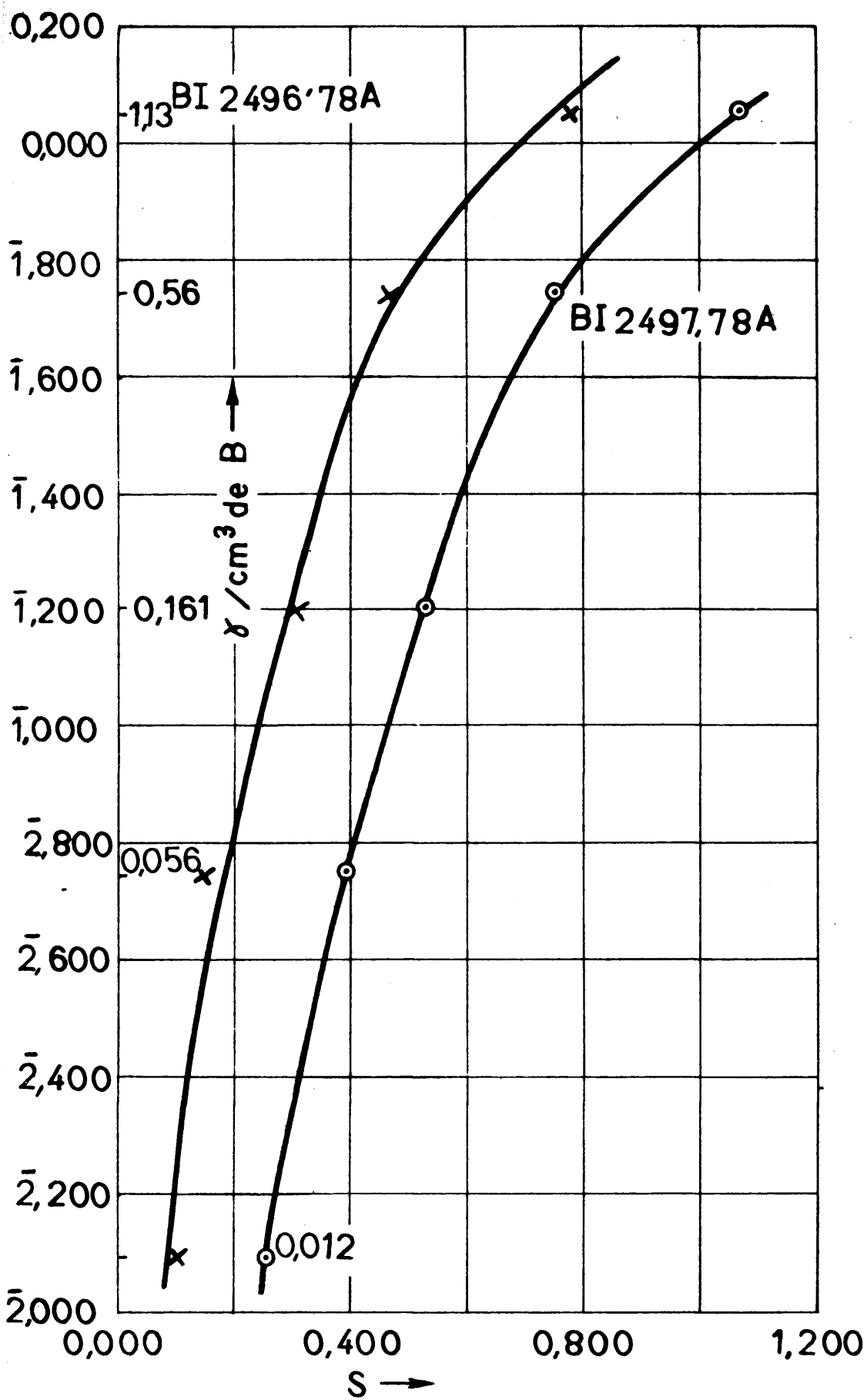


Fig. 8

**TABLA XX**

Desviaciones galvanométricas, S, W y log de las intensidades relativas para los distintos escalones del sector.

Esca- lonas	d <sub>Fe</sub>	d <sub>o</sub>	S <sub>Fe</sub>	W <sub>Fe</sub>	Y <sub>Fe</sub>
1	132	546	0'616	0'496	1'233
2	251	"	0'337	0'069	1'057
3	336	"	0'211	-0'204	0'880
4	426	"	0'108	-0'549	0'704
5	479	"	0'057	-0'853	0'527
6	508	"	0'031	-1'131	0'352

Con estos datos se han trazado las curvas de calibrado de la placa correspondientes a S y W, fig. 9. - La pendiente de la recta correspondiente a los valores de W se ha obtenido utilizando la fórmula:

$$\gamma_W = \frac{\Delta W}{\Delta Y}$$

Se han tomado los valores de Y y W para dos escalones contiguos, hallando  $\gamma_W$ . Como hay dispersión - por no estar perfectamente calibrados los escalones del sector, es conveniente calcular  $\gamma_W$  para cada dos escalones de los siete del sector y hallar el valor medio - En la Tabla XXI vienen los valores de Y y W para seis - escalones del sector para la línea de Fe 2495,88 Å y -

las correspondientes  $\gamma_w$ .

TABLA XXI  
Valores de  $\gamma_w$

Esca- lones	$Y_{Fe}$	$W_{Fe}$	$\gamma_w$
1	1'233	0'496	2'42
2	1'057	0'069	
3	0'880	-0'204	1'54
4	0'704	-0'549	1'96
5	0'527	-0'853	1'71
6	0'352	-1'131	1'58

El valor medio de  $\gamma_w$  es: 1'84. El valor del -  
inverso de la pendiente es:  $\frac{1}{\gamma_w} = 0'54$ .

Con las densidades de ennegrecimiento ( S ) de la escala de concentraciones de boro se han calculado en la Tabla 1, pág 404 del trabajo de Honerjager-Sohm y Kaiser (23 ) los correspondientes valores de W para la línea de boro B I 2496,78 A más fondo y el fondo - respectivo. Se ha verificado la diferencia  $W_{L+U} - W_U$  para cada concentración. A continuación se ha calculado  $Y_{L+U} - Y_U = \frac{1}{\gamma_w} (W_{L+U} - W_U)$  para cada concentración.

Con el valor  $Y_{L+U} - Y_U$  se ha ido a la Tabla 3, (23) pág. 408, leyéndose la corrección de fondo D. Después

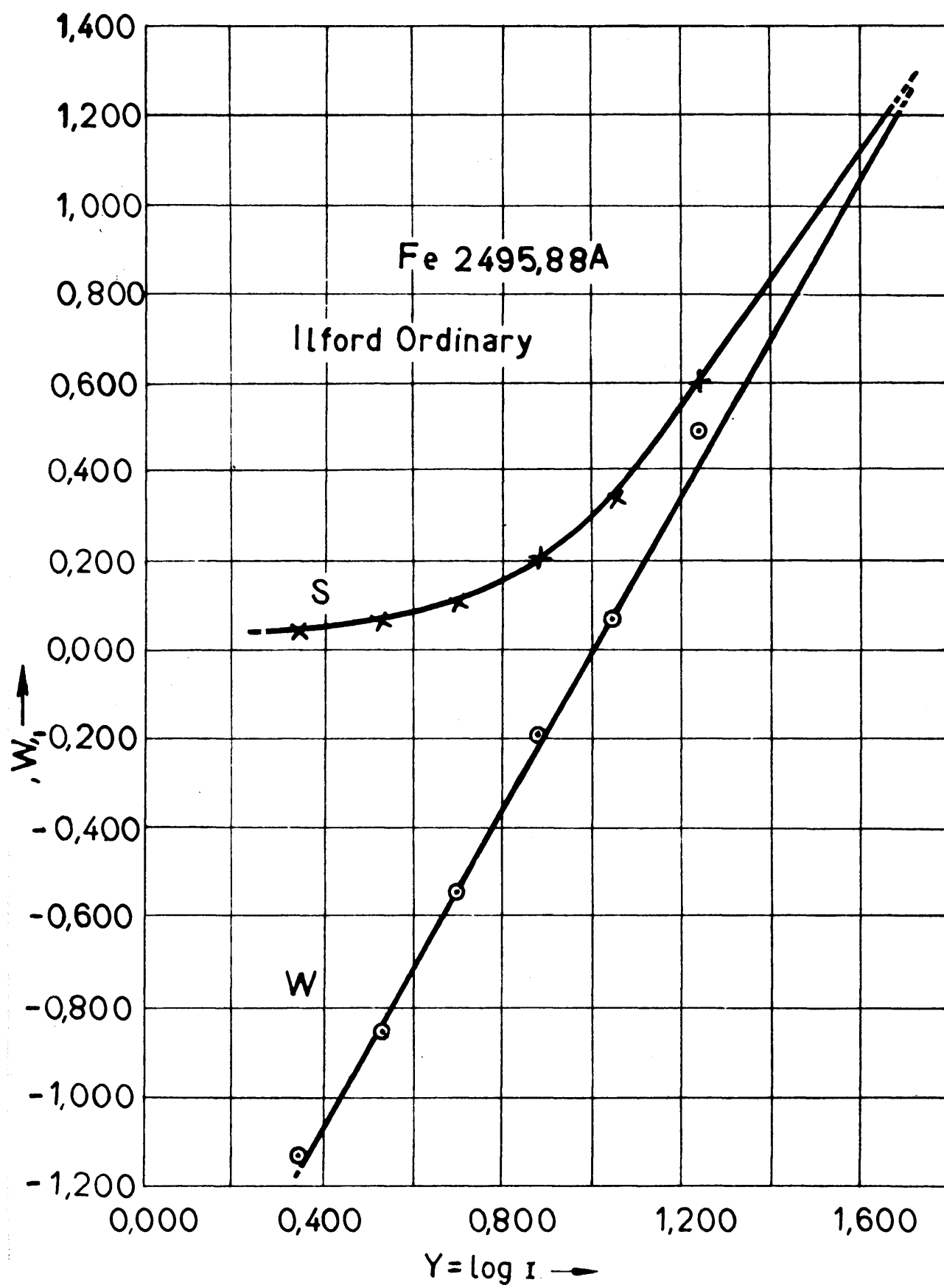


Fig 9

TABLA XXIII

Corrección de fondo y log. de la intensidad re  
lativa para la línea B I 2497,73 A

Solu ción	$W_{2+f_2}$	$W_{f_2}$	$W_{2+f_2}-W_{f_2}$	$Y_{2+f_2}-Y_{f_1}$	D	$Y_{2+f_2}$	$Y_2$
B	1'025	-0'799	1'824	0'985	0'047	1'560	1'513
B <sub>1/2</sub>	0'664	-1'089	1'753	0'947	0'052	1'363	1'311
B <sub>1/7</sub>	0'378	-1'039	1'417	0'765	0'082	1'205	1'123
C <sub>1/2</sub>	0'163	-1'039	1'202	0'649	0'110	1'090	0'980
C <sub>1/9</sub>	-0'109	-1'131	1'022	0'552	0'143	0'941	0'798

Las curvas de valoración se han obtenido llevando en ordenadas el log de las concentraciones y en abscisas el log de las intensidades relativas, corregido ya el fondo (fig. 10).

La pendiente de la recta correspondiente a la línea B I 2496,78 A es 1'5 y las dispersiones son pequeñas. En cambio la curva de valoración de la línea B I 2497'73A presenta anomalía, como era de esperar, por interferir la línea Fe 2497,80 A. Comparando con las curvas de valoración (fig. 7) se ve que la sensibilidad espectral de la línea B I 2497,73 A, de intensidad 400, se hace menor que la de B I 2496,78 A de intensidad 300. Es decir, la pen-



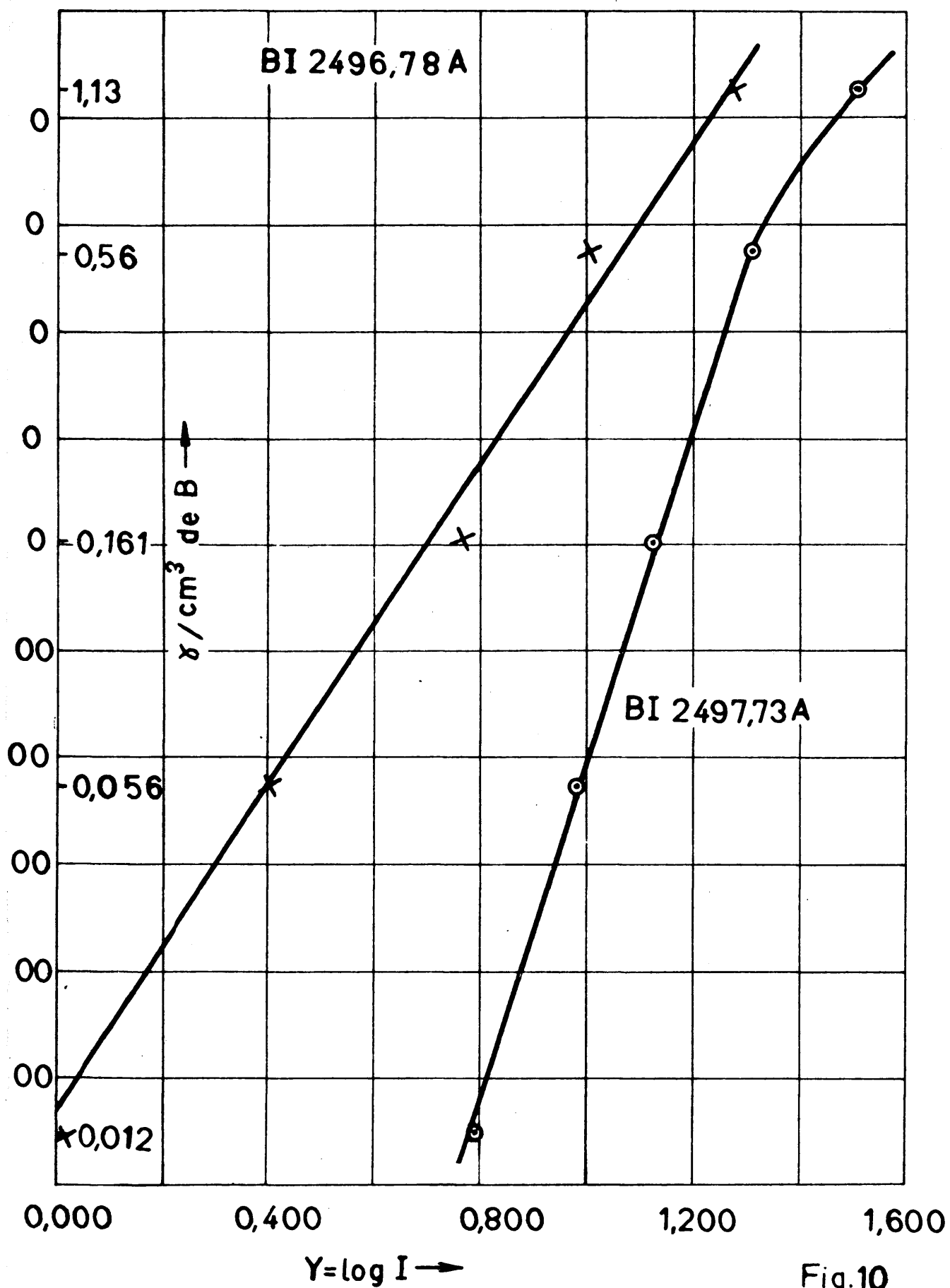


Fig.10

diente se hace mayor, lo que es un absurdo. La explicación consiste en que al sumarse la intensidad de la línea de hierro a la de boro pierde sensibilidad ésta, - pues la corrección que se hace es el fondo debido al espectro continuo y no se corrige el fondo intenso formado por la misma línea de hierro. Dicho en otras palabras, para el mismo intervalo de concentración, la variación de  $Y$  ( $\Delta Y$ ) es menor cuando tiene una línea de hierro como fondo, por esto la pendiente es más elevada. Es el mismo efecto que si la emulsión fotográfica estuviese velada con el mismo ennegrecimiento correspondiente a la línea de hierro.

Empleando excitación con chispa de alta tensión, como los electrodos soporte son de cobre o de plata y - no están exentos de hierro (la plata lo contiene en menor cantidad) no se puede utilizar la línea B I 2497,73 Å como línea analítica. Hay que limitarse a la B I - 2496,87 Å. Sin embargo, en las series sucesivas de espectrogramas se han hecho los cálculos para las dos líneas con objeto de comprobar las variaciones posibles - que se pueden obtener.

Una segunda serie de espectrogramas se ha hecho comprendiendo una zona de concentraciones de B a  $B_{1/7}$  - ( $1'13$  a  $0'161$   $\gamma/\text{cm}^3$ ). Los resultados de la fotometría

TABLA XXIV

Desviaciones galvanométricas, densidades de ennegrecimiento y log de las concentraciones de boro en  $\gamma/\text{cm}^3$ .

Solu o 16N	$d_1+f_1$	$d_2+f_2$	$df_1$	$df_2$	$d_0$	$S_1+f_1$	$S_2+f_2$	$Sf_1$	$Sf_2$	Conc. de boro en $\gamma/\text{cm}^3$	Log. conc.	Nº de gotas	Tiempo de exposición en seg.
B	79'5	36	423	504	643	0'908	1'252	0'182	0'106	1'13	0'053	2	60
B	90	49'5	452	447	649	0'858	1'117	0'157	0'162	"	"	"	"
B <sub>1</sub> /3	209'5	106	539	600	661	0'449	0'795	0'088	0'042	0'37	1'568	"	"
B <sub>1</sub> /7	275	136	520	560	644	0'370	0'675	0'093	0'061	0'161	1'207	"	"

y el log de las concentraciones se dan en la Tabla XXIV.

Para trazar la curva de calibrado se ha elegido la línea Fe 2495,88 A representada en la fig. 9. Se han calculado las W de línea más fondo y fondo a partir de las densidades de la escala de concentraciones de boro. En las Tablas XXV y XXVI vienen para cada línea de boro los datos con que se han obtenido los log de las intensidades relativas correspondientes a cada concentración de boro.

TABLA XXV

Corrección de fondo y log de la intensidad relativa para la línea B I 2496,78 A

Solu ción.	$W_{l+f_1}$	$W_{f_1}$	$W_{l+f_1}-W_{f_1}$	$Y_{l+f_1}-Y_{f_1}$	D	$Y_{l+f_1}$	$Y_{f_1}$
B	0'851	-0'284	1'135	0'613	0'121	1'465	1'344
B	0'793	-0'361	1'154	0'623	0'118	1'432	1'314
B <sub>1/3</sub>	0'333	-0'649	0'982	0'530	0'152	1'181	1'029
B <sub>1/7</sub>	0'128	-0'622	0'750	0'405	0'217	1'071	0'854

TABLA XXVI

Corrección de fondo y log de la intensidad relativa para la línea B I 2497,73 A.

Solu ción	$W_{2+f_2}$	$W_{f_2}$	$W_{2+f_2}-W_{f_2}$	$Y_{2+f_2}-Y_{f_2}$	D	$Y_{2+f_2}$	$Y_2$
B	1'227	-0'563	1'790	0'967	0'050	1'645	1'595
B	1'082	-0'345	1'427	0'771	0'081	1'580	1'499
B <sub>1/3</sub>	0'719	-0'993	1'712	0'924	0'055	1'393	1'338
B <sub>1/7</sub>	0'572	-0'822	1'394	0'753	0'084	1'311	1'227

Las curvas de valoración obtenidas se han representado en la fig. 11.

La tercera serie de espectrogramas que comprende de B a C<sub>1/2</sub> (1'13 a 0'056  $\gamma/\text{cm}^3$ ) se ha verificado en las mismas condiciones. Los resultados de la fotometría y el log de las concentraciones se expresan en la Tabla XXVII.

La curva de calibrado elegida ha sido la construida con la línea Fe 2495,88 A (fig. 9). Como puede verse en la Tabla XXVII las densidades de ennegrecimiento de los fondos son muy pequeñas y no afectan sensiblemente. Se ha hecho la transformación de Seidel con el

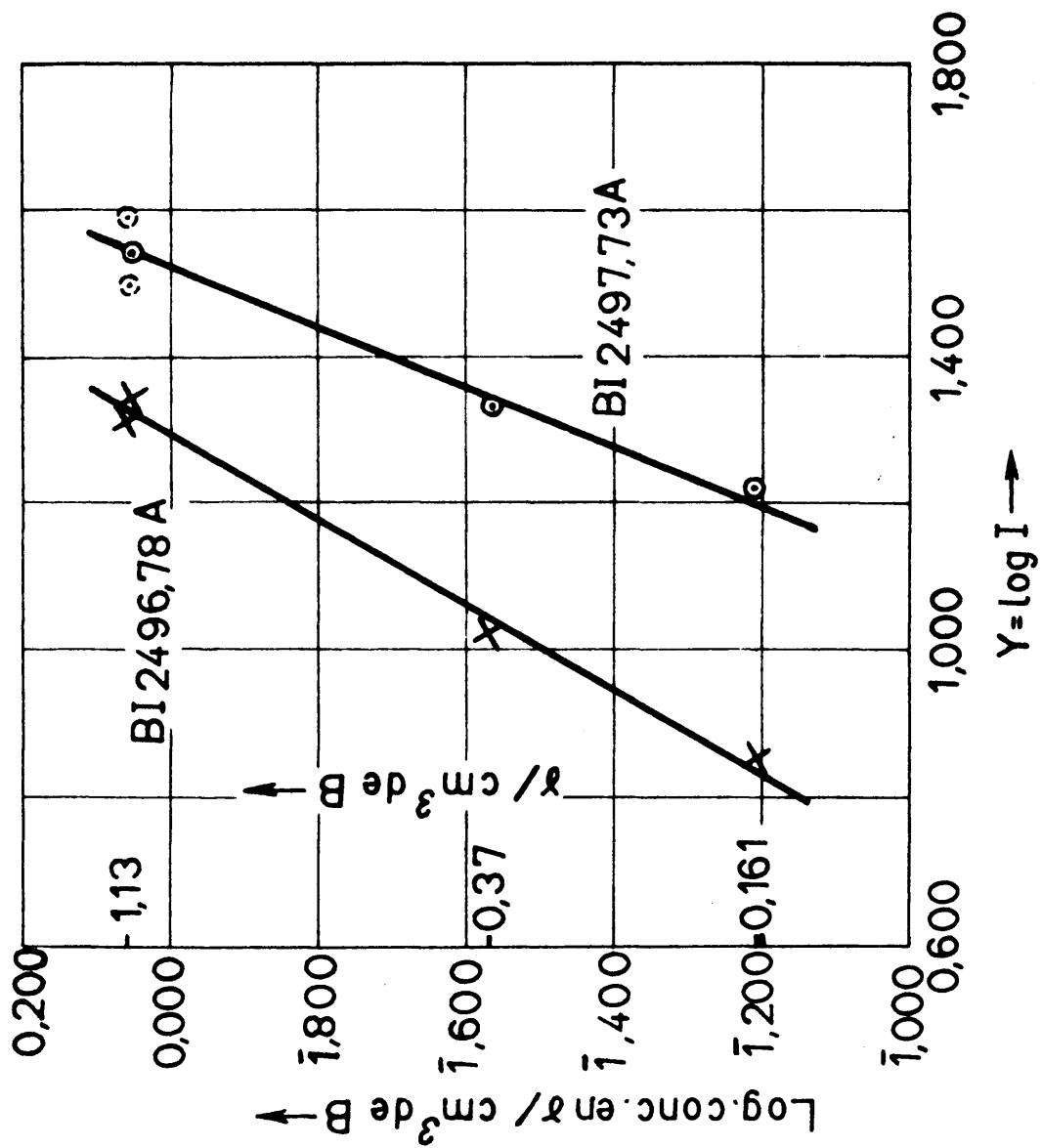


Fig. 11

TABLA XXVII

Desviaciones galvanométricas, densidades de ennegrecimiento y log. de las concentraciones de boro en  $\gamma/\text{cm}^3$ .

Solu ción	$d_1+f_1$	$d_2+f_2$	$d_{f1}$	$d_{f2}$	$d_0$	$B_1+f_1$	$S_2+f_2$	$S_{f1}$	$S_{f2}$	Conc. de boro en $\gamma/\text{cm}^3$	Log. conc.	Nº de gotas	Tiempo de exposición en seg.
B	92	39	272	296	341	0.568	0.942	0.098	0.062	113	0.953	2	60
B <sub>1/3</sub>	205	119	320	335	341.5	0.221	0.457	0.028	0.008	0.37	1.568	"	"
C <sub>1/2</sub>	305	236	332	332	333	0.038	0.149	0.001	0.001	0.056	2.748	"	"

valor  $W$ , pero sin corrección de fondo. En la Tabla -  
XXVIII se expresan los valores de  $W$  y el log de las in  
tensidades relativas correspondientes a las distintas  
concentraciones.

TABLA XXVIII

$W$  y log de las intensidades relativas para las  
líneas B I 2496'78 A y B I 2497'73 A

<u>Solu</u> <u>ción</u>	$W_1$	$Y_1$	$W_2$	$Y_2$
B	0'431	1'236	0'889	1'485
$B_{1/3}$	-0'178	0'900	0'270	1'048
$C_{1/2}$	-1'051	0'415	-0'388	0'787

Las curvas de valoración obtenidas se han repre-  
sentado en la fig. 12.

Se ha hecho otra serie de espectrogramas abarcan-  
do la misma zona de concentraciones que en la serie an-  
terior y en idénticas condiciones. Los resultados de -  
la fotometría vienen en la Tabla siguiente.

La curva de calibrado elegida ha sido la misma  
que en placas anteriores (Fe 2495,88 A). Los fondos -  
son prácticamente nulos y se ha prescindido de ellos en



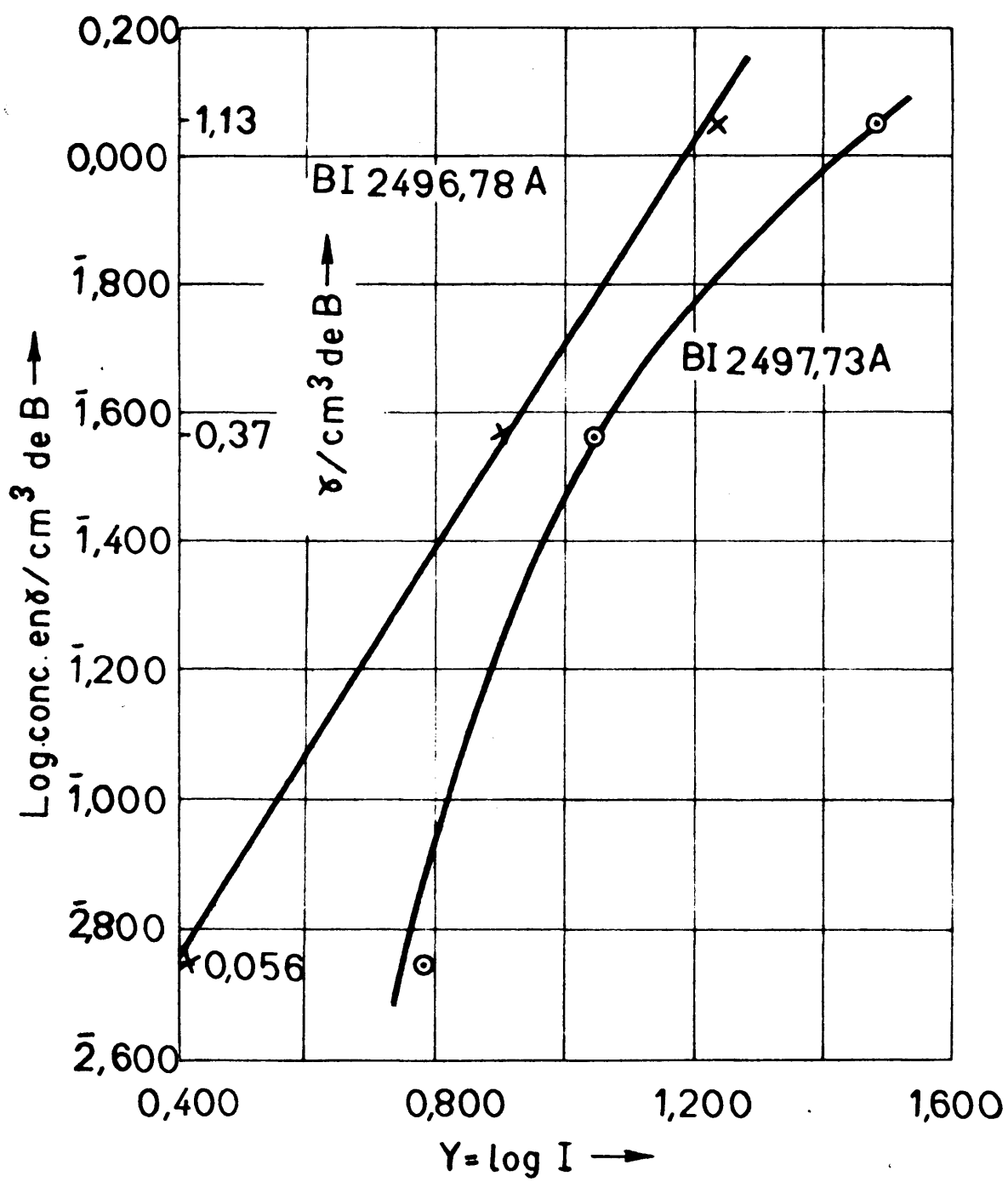


Fig.12

TABLA XXII

Desviaciones galvanométricas, densidades de ennegrecimiento y log de las concentraciones de boro en  $\gamma/\text{cm}^3$ .

Solu c 16M	$d_{1+f_1}$	$d_{2+f_2}$	$d_{f_1}$	$d_{f_2}$	$d_0$	$S_{1+f_1}$	$S_{2+f_2}$	$S_{f_1}$	$S_{f_2}$	Conc. de Boro en $\gamma/\text{cm}^3$	Log. como.	Nº de tiempo de gotas exposición en seg.
B	236	130	585	585	593	0'400	0'659	0'006	0'006	1'13	0'053	2
B <sub>1/3</sub>	373	238	589	583	595	0'203	0'398	0'005	0'009	0'37	1'568	"
C <sub>1/2</sub>	541	421	586	583	601	0'046	0'155	0'011	0'013	0'056	2'748	"

los cálculos. En la Tabla XXX están ordenados los valores de W y log de las intensidades relativas.

TABLA XXX

W y log de las intensidades relativas para las líneas B I 2496,78 Å y B I 2497,73 Å.

Solu ción	W <sub>1</sub>	Y <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub>
B	0'180	1'098	0'552	1'301
B <sub>1/3</sub>	-0'225	0'876	0'176	1'096
C <sub>1/2</sub>	-0'952	0'473	-0'368	0'797

Las curvas de valoración obtenidas se han representado en la fig. 13.

b) Con electrodos soporte de plata.- En la misma placa fotográfica Ilford Ordinary en que se ha verificado la serie de espectrogramas que corresponden a las curvas de valoración de la fig. 13, se ha hecho otra serie comprendiendo las mismas concentraciones de boro. Sólomente se han cambiado los electrodos soporte. Se han sustituido los de cobre por otros de plata. Los resultados de la fotometría vienen en la Tabla XXXI.

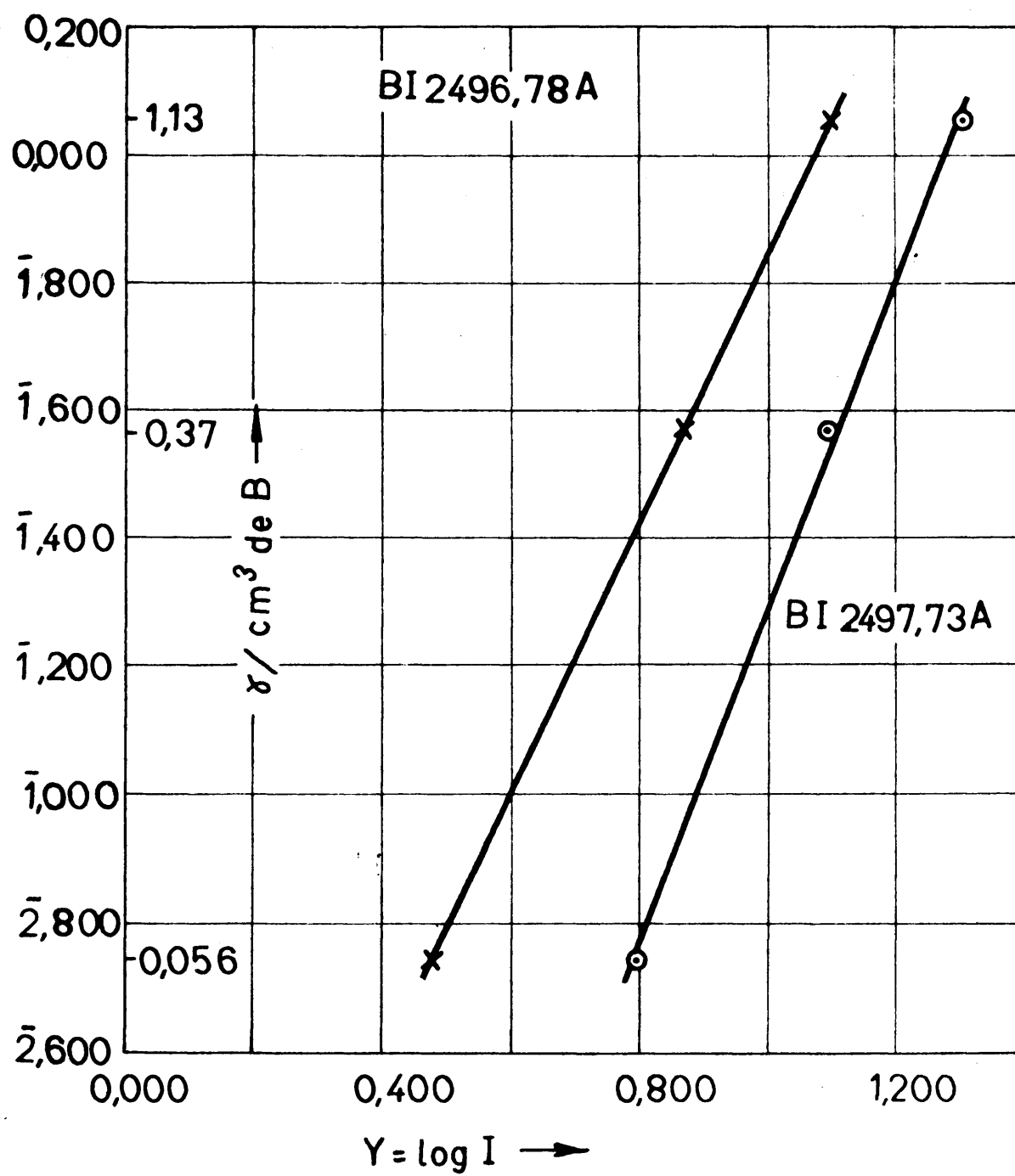


Fig.13

TABLA XXXI

Desviaciones galvanométricas, densidades de ennegrecimiento y log de las concentraciones de boro en  $\delta / \text{cm}^3$

Solu- ción	$d_1+f_1$	$d_2+f_2$	$d_{f1}$	$d_{f2}$	$d_0$	$S_1+f_1$	$S_2+f_2$	$S_{f1}$	$S_{f2}$	Cens.de Boro en $\delta / \text{cm}^3$	Log.conc.	Nº de gotas	Tiempo de exposición en seg.
B	214	127	565	577	599	0'447	0'673	0'025	0'016	1'13	0'053	2	60
B1/3	402	279'5	573	587	592	0'168	0'326	0'014	0'003	0'37	1'568	"	"
C1/2	552	484	588	591	599	0'035	0'092	0'038	0'005	0'056	2'748	"	"

La curva de calibrado es la misma que en placas anteriores (Fe 2495,88 A). La corrección de fondo se ha hecho solo para la línea B I 2496,78 A. En las Tablas XXXII y XXXIII vienen los datos con que se han obtenido los logaritmos de las intensidades relativas.

TABLA XXXII

Corrección de fondo y log. de las intensidades relativas para la línea B I 2496,78 A.

Solu ción	$W_{1+f_1}$	$W_{f_1}$	$W_{1+f_1} - W_{f_1}$	$Y_{1+f_1} - Y_{f_1}$	D	$Y_{1+f_1}$	$Y_1$
B	0'255	-1'227	1'482	0'800	0'075	1'140	1'065
B <sub>1/3</sub>	-0'326	-1'487	1'159	0'626	0'117	0'820	0'703
C <sub>1/2</sub>	-1'076	-1'731	0'655	0'354	0'254	0'404	0'150

TABLA XXXIII

W y log de las intensidades relativas para la línea B I 2497,73 A.

Solu ción	$W_2$	$Y_2$
B	0'569	1'312
B <sub>1/3</sub>	0'049	1'025
C <sub>1/2</sub>	-0'627	0'654

Las curvas de valoración obtenidas se han representado en la fig. 14.

Se han estudiado las cinco gráficas con las curvas de valoración hechas con la técnica de Gerlach. El límite superior de concentración es para todas de  $1'13 \text{ } \gamma/\text{cm}^3$ . El inferior varía de  $0'012 \text{ } \gamma/\text{cm}^3$  para la curva de valoración de la fig. 10,  $0'161 \text{ } \gamma/\text{cm}^3$  para la fig. 11 y  $0'056 \text{ } \gamma/\text{cm}^3$  para las figs. 12, 13 y 14. En la Tabla siguiente vienen dadas las pendientes de las curvas de valoración de la línea analítica B I 2496,78 A y las de la línea B I 2497,73 A con la interferencia de la línea de Fe 2497,80 A.

TABLA XXXIV

Pendientes de las curvas de valoración de la línea analítica B I 2496,78 A y de la línea B I 2497,73 A.

Fig.	B I 2496,78 A	B I 2497,73 A
10	1,5	3,2
11	1,6	2,4
12	1,6	curva
13	2'0	2'6
14	1'4	1'9

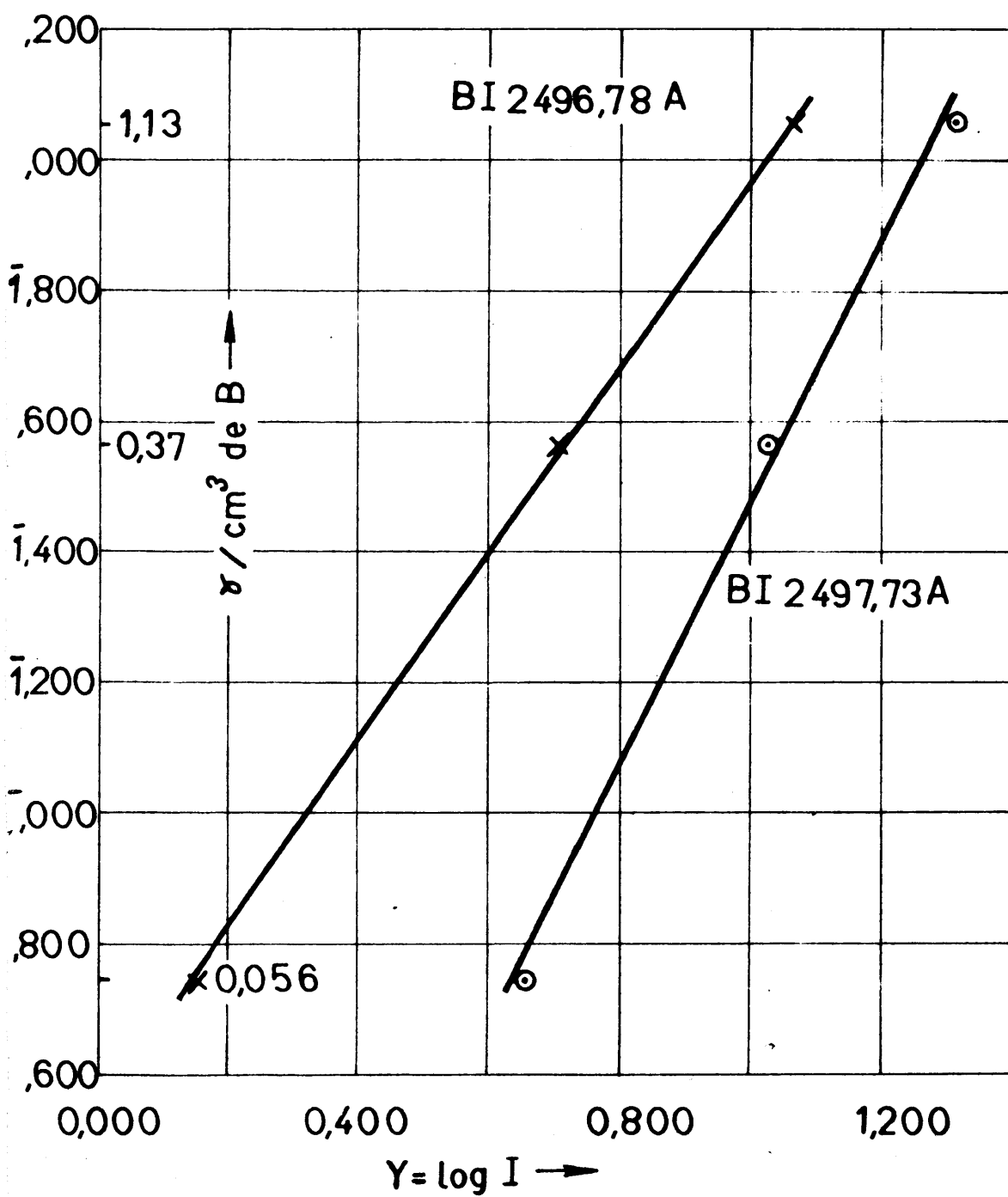


Fig.14



Como puede verse las pendientes tienen sensiblemente el mismo valor: 1'5, excepto la fig. 13, cuando se utilizan electrodos soporte de cobre. Se observa que el cambio de electrodos no afecta en el valor de la pendiente.

Las dispersiones de los puntos de las curvas son nulas en las figs 12, 13 y 14, casi nulas en la fig 11 y ligeramente apreciables en la fig. 10. Esta dispersión es debida a la gran extensión de la zona de concentraciones, pues comprende de 1'13 a 0'012 g/cm<sup>3</sup>. La concentración mayor es cien veces más elevada que la menor.

La Tabla XXXIV proporciona, también, una visión de conjunto sobre el comportamiento de la línea B I 2497,73 Å. Se aprecia claramente la influencia de la línea de Fe 2497,80 Å. Los valores de las pendientes no son concordantes y se aprecia netamente que al emplear electrodos soporte de plata, la pendiente disminuye su valor. Esta disminución es debida a que la plata contiene menor proporción de hierro que los electrodos de cobre. Por otra parte queda comprobado que la cantidad de hierro en los electrodos de cobre no es uniforme en las diferentes parejas de electrodos.

ESTUDIO CRITICO DE LA ACCION DE LOS IONES.- Se ha experimentado el efecto de los elementos extraños comprendidos en los compuestos: cloruro sódico, sulfato potásico, nitrato potásico, nitrato bárico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico e hidróxido amónico.

El cloruro sódico se ha estudiado para distintas concentraciones de boro (11,3, 1,13 y 0,113  $\gamma/\text{cm}^3$ ) con excitación por arco de corriente continua y para 0,113  $\gamma/\text{cm}^3$  con chispa de alta tensión. Se han trazado, también, curvas de valoración que comprenden de 7,5 a 0,75  $\gamma/\text{cm}^3$ , cuando se ha añadido 1,00 g de sal a cada solución de boro.

En el nitrato bárico, se ha experimentado la influencia para las concentraciones de boro de 11,3, 5,6, 1,13 y 1,02  $\gamma/\text{cm}^3$  con excitación por arco de corriente continua.

Los restantes compuestos citados se han estudiado para una concentración de 11,3  $\gamma/\text{cm}^3$ , con excitación por arco de corriente continua de baja tensión.

1º.- Compuestos experimentados.

A un volumen determinado de soluciones de boro de diferente concentración se han agregado cantidades - diversas de sustancias diferentes, para estudiar las influencias de los principales aniones y cationes. Las - sustancias empleadas son:

Sales.-  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

Acidos.-  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Bases.-  $\text{NH}_4\text{OH}$

Todos estos productos son espectralmente puros, empleándose de las firmas Merck y Mallinckrodt. No obstante, se hizo un análisis espectrográfico de cada uno - de ellos para confirmar su pureza. Las solubilidades de las sales vienen en la tabla siguiente.

TABLA XXXV

Solubilidades para 100 y 15  $\text{cm}^3$  de solución

Compuestos	Pm	Solubilidad $\text{g}/100 \text{ cm}^3$	Solubilidad $\text{g}/15 \text{ cm}^3$
$\text{NaCl}$	58,45	35,7 <sup>9</sup>	5,6 <sup>9</sup>
$\text{KNO}_3$	101,10	31 20	4,7 20
$\text{K}_2\text{SO}_4$	174,25	12 25	1,8 25
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	261,38	8,70 20	1,3 20

Las densidades de los ácidos y del amoníaco han sido medidas con una balanza de Mohr a 19<sup>20</sup> C y se dan a continuación:

TABLA XXXVI

Densidades del ácido clorhídrico, ácido sulfúrico e hidróxido amónico.

Compuesto	Densidad
HCl	1,1919
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,8408
NH <sub>4</sub> OH	0,9219

Para facilitar el manejo de las soluciones de las diferentes escalas de concentraciones crecientes de los compuestos, se utilizan tubos de ensayo. El volumen que se ha tomado es 15 cm<sup>3</sup> de solución. La escala de concentraciones utilizada se extiende desde 0'00 g hasta 3'50 g del compuesto ensayado. En la Tabla siguiente se dan los diferentes términos de esta escala y las equivalencias para 100 cm<sup>3</sup> de solución.

TABLA XXXVII

Concentración de compuesto en gramos para 15 y 100 cm<sup>3</sup> de solución.

g/15 cm <sup>3</sup> solución	% de com- puesto aña- dido.
0'00	0'00
0'10	0'67
0'20	1'33
0'25	1'67
0'50	3'32
0'75	5'00
1'00	6'67
1'30	8'67
1'50	10'0
1'75	11'6
2'00	13'3
2'50	16'6
3'00	20'0
3'50	23'3

Esta escala es general. Algunas sales, debido a su menor solubilidad sólo alcanzan los términos inferiores de aquella y no siempre se han utilizado todos los términos para un mismo compuesto. Para cada uno -

de ellos se han verificado varias series de espectrogramas.

A continuación se expone un estudio de los diferentes compuestos ensayados.

a) Influencia de la concentración de cloruro sódico en la intensidad de las líneas de boro.

Se ha secado el cloruro sódico a  $105^{\circ}\text{C}$  en una estufa hasta peso constante y se ha hecho una escala de concentraciones de sal que varía desde 0,25 hasta 3,50 g. Los términos de dicha escala son: 0,25, 0,50, 0,75, 1,00, 1,50, 1,75, 2,00, 2,50, 3,00 y 3,50 g y se ha añadido cada uno de ellos a  $15\text{ cm}^3$  de solución de boro en agua destilada.

En el estudio de la influencia del cloruro sódico se ha tratado de comprobar, primeramente, el posible cambio de pendiente y una mayor dispersión en los puntos de las curvas de valoración de las dos líneas de boro. Con este objeto, se han hecho dos series de espectrogramas, sobre películas distintas Kodak Safety Film, con una escala de concentraciones de boro que se extiende de la solución  $\text{A}_{2/3}$  a la  $\text{B}_{2/3}$  (7,5 a  $0'75\text{ g/cm}^3$ ) y con 1,00 g de cloruro sódico añadido a  $15\text{ cm}^3$  de cada una de las soluciones, procediéndose después a su fotometría. Los datos se expresan en las tablas XXXVIII y XXXIX.

Se ha utilizado la curva de calibrado (H y D) - construida con la línea Fe 2486,38 Å (fig. 6) para pasar de las densidades de ennegrecimiento a los logaritmos de

TABLA XXVIII

Desviaciones galvanométricas, densidades de ennegrecimiento y log. de las concentraciones de bromo en  $\gamma/\text{cm}^3$  para una concentración constante de cloruro sódico.

Solu- ción	$\gamma$ de NaCl $\gamma/\text{cm}^3$ solución N	$d_1 + f_1$	$d_2 + f_1$	$f_1$	$f_2$	$d_0$	$S_1 + f_1$	$S_2 + f_2$	$Sf_1$	$Sf_2$	Nº de gotas	Conc. de B en $\gamma/\text{cm}^3$	log. de las conc.	Tiempo de exposi- ción en seg.
A2/3 <sub>1</sub>	1'00	179	79	270	332	491	0'615	0'793	0'260	0'770	9	7'5	0'875	15
A1/2	"	156	108	310	336	498	0'504	0'664	0'206	0'771	"	5'6	0'748	"
A1/3	"	186'5	126	323	349	494	0'423	0'594	0'185	0'751	"	3'7	0'568	"
A1/5	"	247'5	184	348	386	500	0'305	0'434	0'157	0'712	"	2'2	0'342	"



TABLA XXXI

Desviaciones galvanométricas, densidades de emmagrecimiento y log. de las concentraciones de boro en  $\gamma/\text{cm}^3$  para una concentración constante de cloruro sódico.

Solu- ción	$\frac{g \text{ de NaCl}}{\text{centímetro cúbico de B}}$	$d_{1+11}$	$d_{2+12}$	$d_{f1}$	$d_{f2}$	$d_0$	$S_{1+11}$	$S_{2+12}$	$S_{f1}$	$S_{f2}$	Nº de gotas	Conc. en $\gamma/\text{cm}^3$	Log. de las concentraciones	Tiempo de exposición en seg.
A <sub>1/7</sub>	1.00	220.5	179.5	266	285	410	0.270	0.359	0.108	0.158	9	1.61	0.207	15
B	"	237	207	298	301	410	0.238	0.297	0.139	0.134	"	1.13	0.053	"
B <sub>2/3</sub>	"	279.5	252	324.5	320	410	0.167	0.212	0.102	0.108	"	0.75	1.875	"

las intensidades relativas en las dos series de espectrogramas obtenidos. Los valores de la densidad de ennegrecimiento para la escala de concentraciones de boro de 7,5 a 2,2  $\gamma/\text{cm}^3$  se encuentran en la zona de proporcionalidad de la curva de calibrado y los correspondientes valores de Y de línea más fondo se han leído directamente en la curva de calibración.

En la segunda serie de espectrogramas que comprenden de las concentraciones de boro de 1,61 a 0,75  $\gamma/\text{cm}^3$ , los valores de la densidad de ennegrecimiento se encuentran en la zona de subexposición de la curva de calibrado y ha sido preciso pasar de la magnitud S a la magnitud transformada W, por medio de la transformación de Seidel. Después, se ha leído en la misma curva de calibrado (fig. 6) el logaritmo de las intensidades relativas correspondientes a los valores de W de línea más el valor del fondo.

En las tablas XL y XLI se expresan los valores de Y. Con los datos de estas tablas se han construido las curvas de valoración (figs. 15 y 16). El valor de las pendientes, en las dos series obtenidas y para cada línea de boro, es sensiblemente la misma (1,9 para B I - 2496,78 Å y 1,5 para B I 2497,73 Å). Las diferencias son atribuibles a ligeras dispersiones de los puntos en

TABLA XL

Logaritmos de las intensidades relativas de línea más fondo y fondo

Solución	$Y_{1+f_1}$	$Y_{2+f_2}$
$A_{2/3}$	0'820	0'995
$A_{1/2}$	0'705	0'873
$A_{1/3}$	0'624	0'795
$A_{1/5}$	0'505	0'635

TABLA XLI

W y log de las intensidades relativas de las líneas espectrales  
B I 24 96,78 A y B I 24 97,73 A

Solu- ción.	$W_{1+f_1}$	$Y_{1+f_1}$	$W_{2+f_2}$	$Y_{2+f_2}$
$A_{1/7}$	-0'064	0'397	0'109	0'535
B	-0'137	0'337	-0'008	0'440
$B_{2/3}$	-0'329	0'186	-0'201	0'285

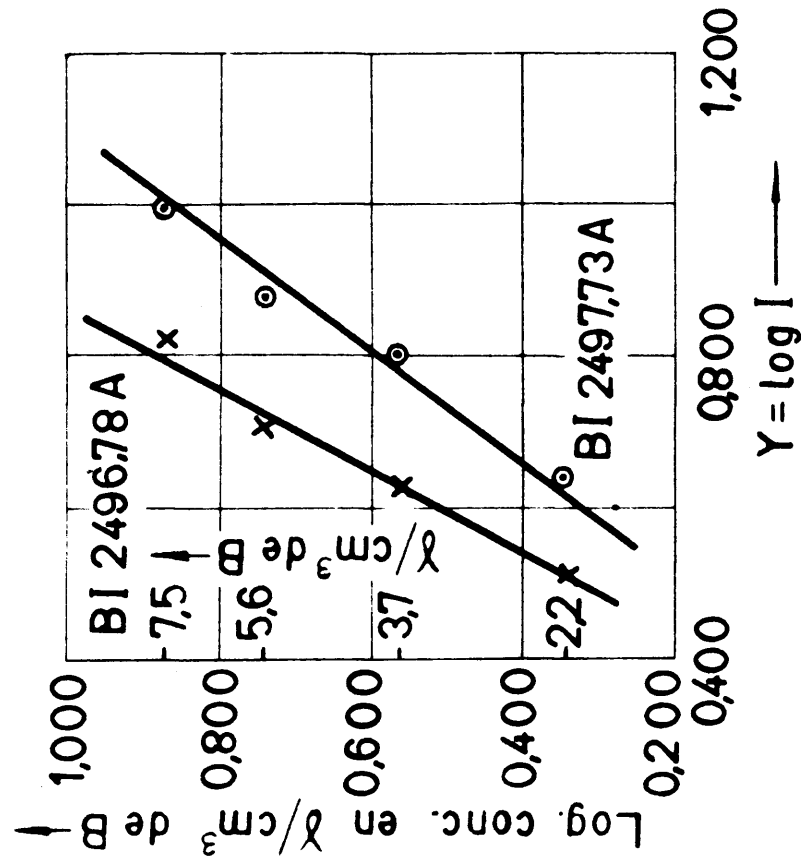


Fig. 15

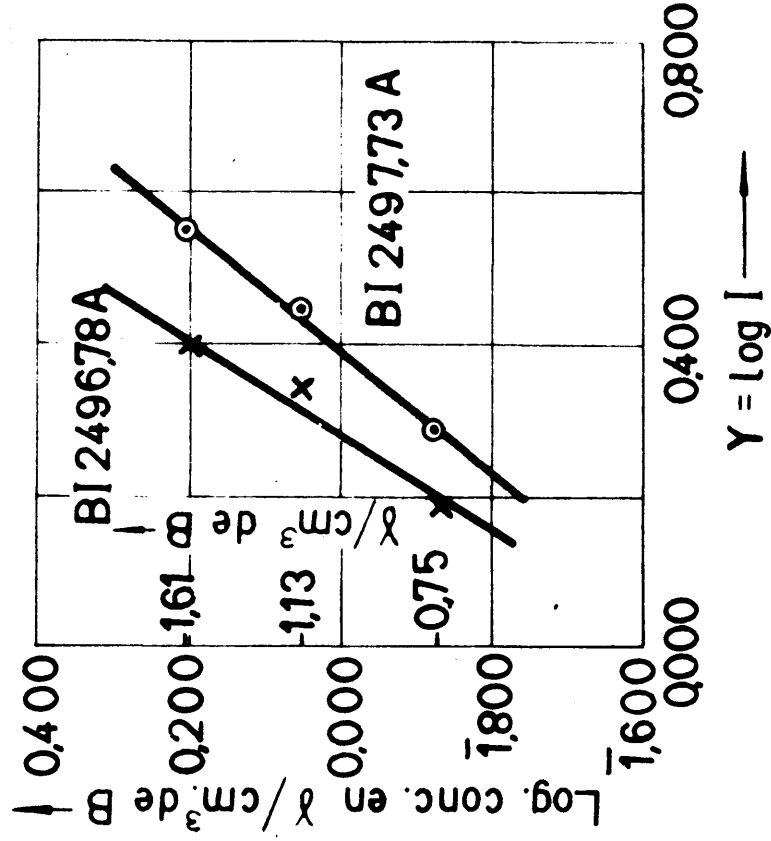


Fig. 16

la serie de mayor concentración.

Estas curvas de valoración se han comparado con las obtenidas con la escala patrón de boro (disoluciones de agua destilada) y sin verificar la corrección de fondo (ver tabla XVIII, pág. 87 ). Como puede observarse, las pendientes son análogas y por este motivo no se ha seguido el cálculo para hacer la corrección de fondo. Podemos, pues, argüir que el cloruro sódico no altera el valor de la pendiente de las curvas de valoración.

A continuación se ha verificado un estudio de la variación de la densidad de ennegrecimiento de las dos líneas de boro para concentraciones distintas de este elemento al añadir los diferentes términos de la escala de cloruro sódico. La excitación empleada ha sido arco de corriente continua de baja tensión para las concentraciones de boro de 11,3, 1,13 y 0,113  $\gamma/\text{cm}^3$  y de chispa de alta tensión para esta última concentración. No se ha podido proseguir el estudio del efecto del cloruro sódico para concentraciones menores de boro-solución  $C_{1/2}$  de 0,056  $\gamma/\text{cm}^3$  debido a que la gran influencia que ejerce esta sal disminuye de tal manera la intensidad de las líneas de boro que se obtienen puntos

al representar los valores obtenidos en las fotometrías de las líneas de dicho elemento, muy dispersos, lo cual hace imposible hacer el trazado en la gráfica.

En las tablas XLII, XLIII, XLIV y XLV se han expresado las condiciones operatorias y los datos de las fotometrías, para las concentraciones de boro de 11,3, 11,13 y 0,113  $\gamma/\text{cm}^3$ , correspondientes a las distintas series - de espectrogramas verificadas con excitación por arco - de corriente continua de baja tensión.

En las figs. 17, 18, 19 y 20 se ha representado la influencia de cantidades diferentes de cloruro sódico en el valor de la densidad de ennegrecimiento y que se corresponden numéricamente con las cuatro tablas anteriores.

Las tablas XLVI, y XLVII y las figs. 21 y 22 se refieren a la solución C, de 0,113  $\gamma/\text{cm}^3$ , utilizándose excitación por chispa de alta tensión.

La emulsión fotográfica utilizada en el estudio de la influencia del cloruro sódico ha sido película negativa de sonido Kodak Safety Film, excepto para las dos series de concentración 0,113  $\gamma/\text{cm}^3$  con excitación de chispa de alta tensión, en las cuales se ha utiliza-

TABLA XLII

Desviaciones galvanométricas y densidades de empesamiento para concentraciones crecientes de cloruro sódico en una solución de boro de concentración 11'3  $\gamma$ /cm<sup>3</sup>

Solu- ción	Núm. de gotas	Conc. de B en $\gamma$ /cm <sup>3</sup>	Gr. de Na Cl 15 cm <sup>3</sup> sol. de B	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	Tiempo de exposición en seg.
A	9	11'3	1'00	265	191	588	0'346	0'488	15
"	"	"	1'50	202	136	646	0'505	0'676	"
"	"	"	2'00	256	212	641	0'399	0'481	"
"	"	"	2'50	228	164	553	0'475	0'600	"
"	"	"	3'00	260	206	641	0'392	0'493	"
"	"	"	3'50	158	150	630	0'316	0'348	"

TABLA VIII

Desviaciones galvanométricas y densidades de emparejamiento para concentraciones crecientes de cloruro sódico en una solución de boro de concentración 11.3  $\gamma/\text{cm}^3$

Solu- ción	Núm. de gotas	Conc. de B. en $\gamma/\text{cm}^3$	Gr. de Na Cl 15 $\text{cm}^3$ sol. de B	$d_1$	$d_2$	$d_0$	$S_1$	$S_2$	Tiempo de exposición en seg.
A	9	11.3	0.00	40	26	963	1.382	1.369	15
"	"	"	0.25	80	52	957	1.078	1.365	"
"	"	"	0.50	115	74	997	0.938	1.130	"
"	"	"	0.75	152	95	952	0.797	1.001	"
"	"	"	1.00	215	206	970	0.489	0.673	"
"	"	"	1.75	111	73	991	0.951	1.130	"
"	"	"	2.50	87	55	997	1.099	1.259	"
"	"	"	3.00	185	120	1040	0.750	0.938	"



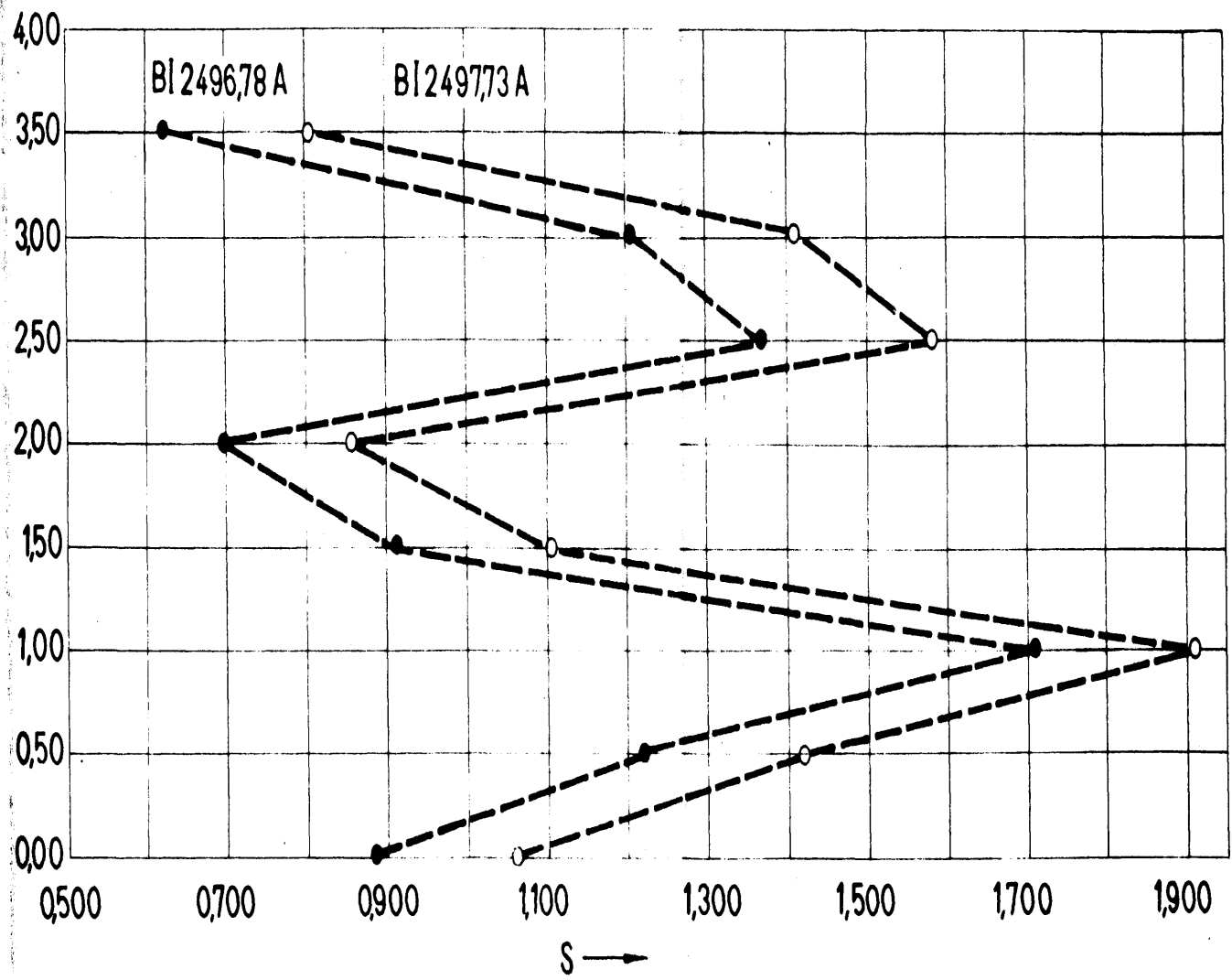


Fig. 37

TABLA XLIV

Desviaciones galvanométricas y densidades de emparejamiento para concentraciones crecientes de cloruro sódico en una solución de boro de concentración 1.13  $\gamma/\text{cm}^3$

Solu- ción	Núm. de gotas	Conc. de B <sub>3</sub> en $\gamma/\text{cm}^3$	Vol. de H <sub>2</sub> O 1% sol. de B	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	Tiempo de exposición en seg.
B	9	1.13	0.00	340	313	947	0.445	0.480	15
"	"	"	0.25	360	260	986	0.336	0.579	"
"	"	"	0.75	496	379	979	0.295	0.412	"
"	"	"	1.00	538	423	960	0.251	0.356	"
"	"	"	1.75	495	373	952	0.264	0.405	"
"	"	"	2.50	458	352	943	0.314	0.428	"
"	"	"	3.00	519	416	933	0.295	0.351	"

TABLA XLV

Desviaciones galvanométricas y densidades de emparejamiento para concentraciones crecientes de cloruro sódico en una solución de boro de concentración 0'113  $\gamma/\text{cm}^3$

Solu- ción	Núm. de gotas	Cons. de B. en $\gamma/\text{cm}^3$	G. de Na Cl 15 cm <sup>3</sup> sol. de B	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	Tiempo de exposición en seg.
0	9	0'113	0'25	175	125	942	0'731	0'887	15
"	"	"	0'50	310	224	936	0'480	0'621	"
"	"	"	0'75	226	176	943	0'621	0'729	"
"	"	"	1'00	385	293	916	0'371	0'490	"
"	"	"	1'75	355	283	925	0'316	0'514	"
"	"	"	2'50	220	175	924	0'624	0'623	"
"	"	"	3'00	235	175	900	0'583	0'611	"

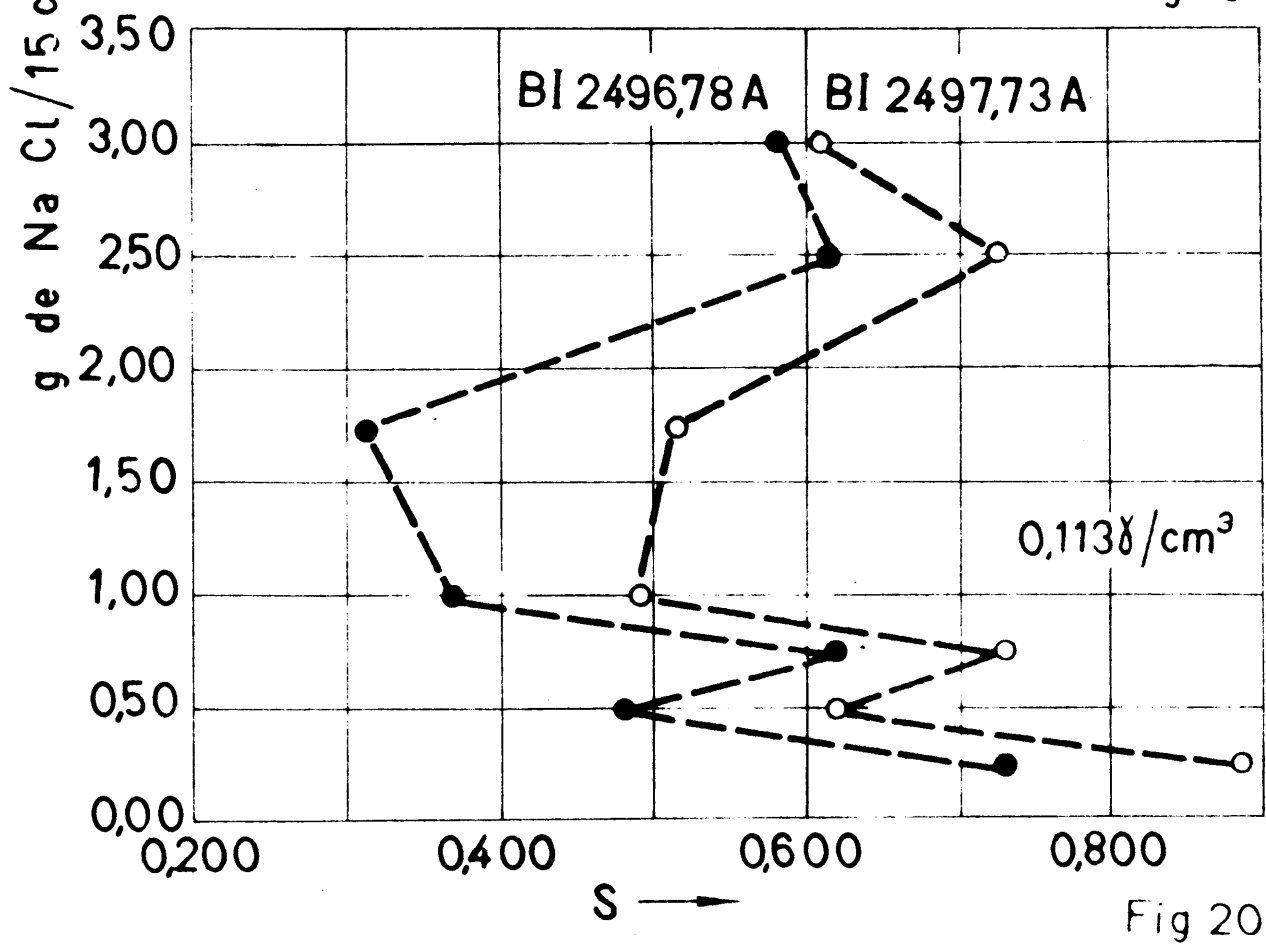
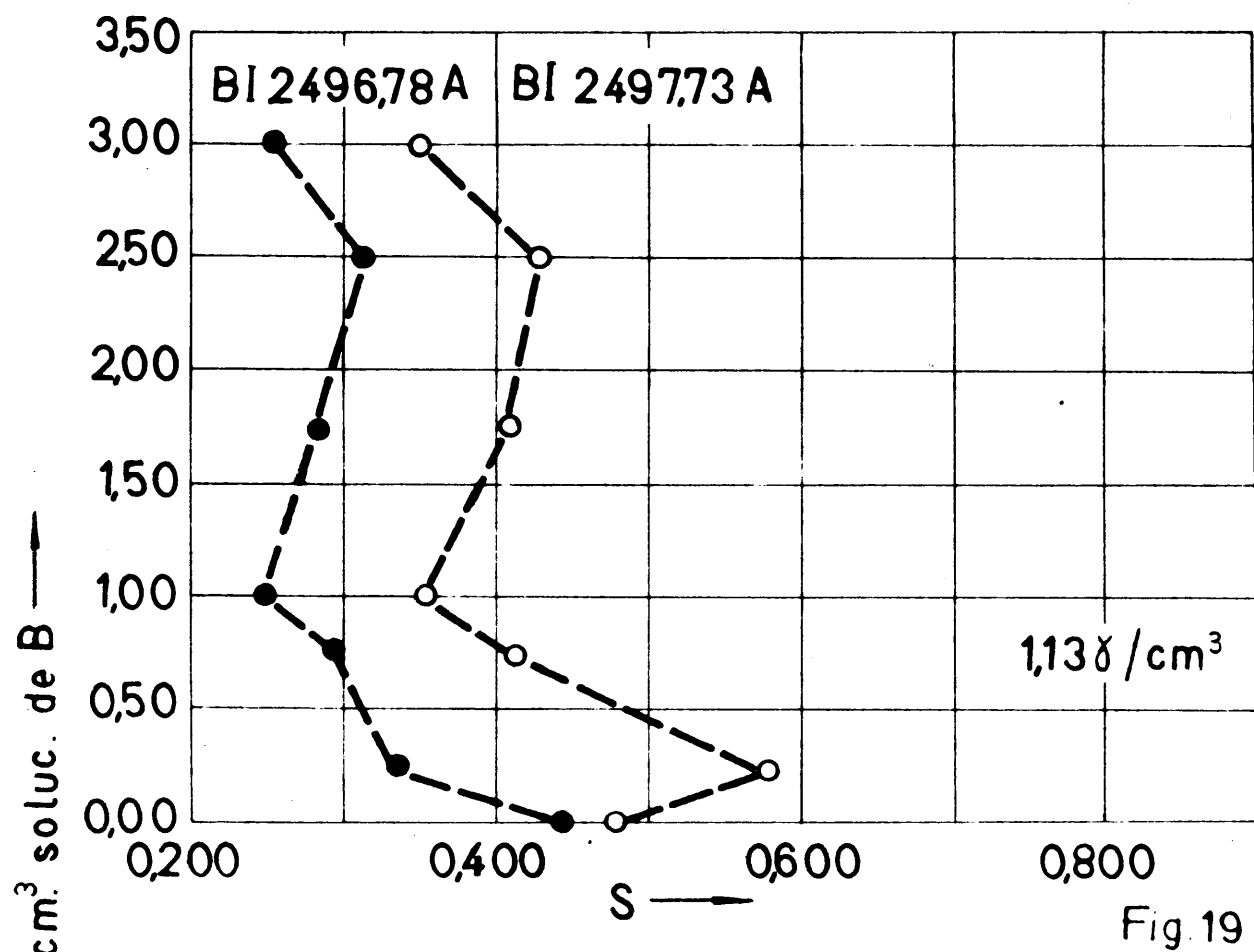


TABLA XLVI

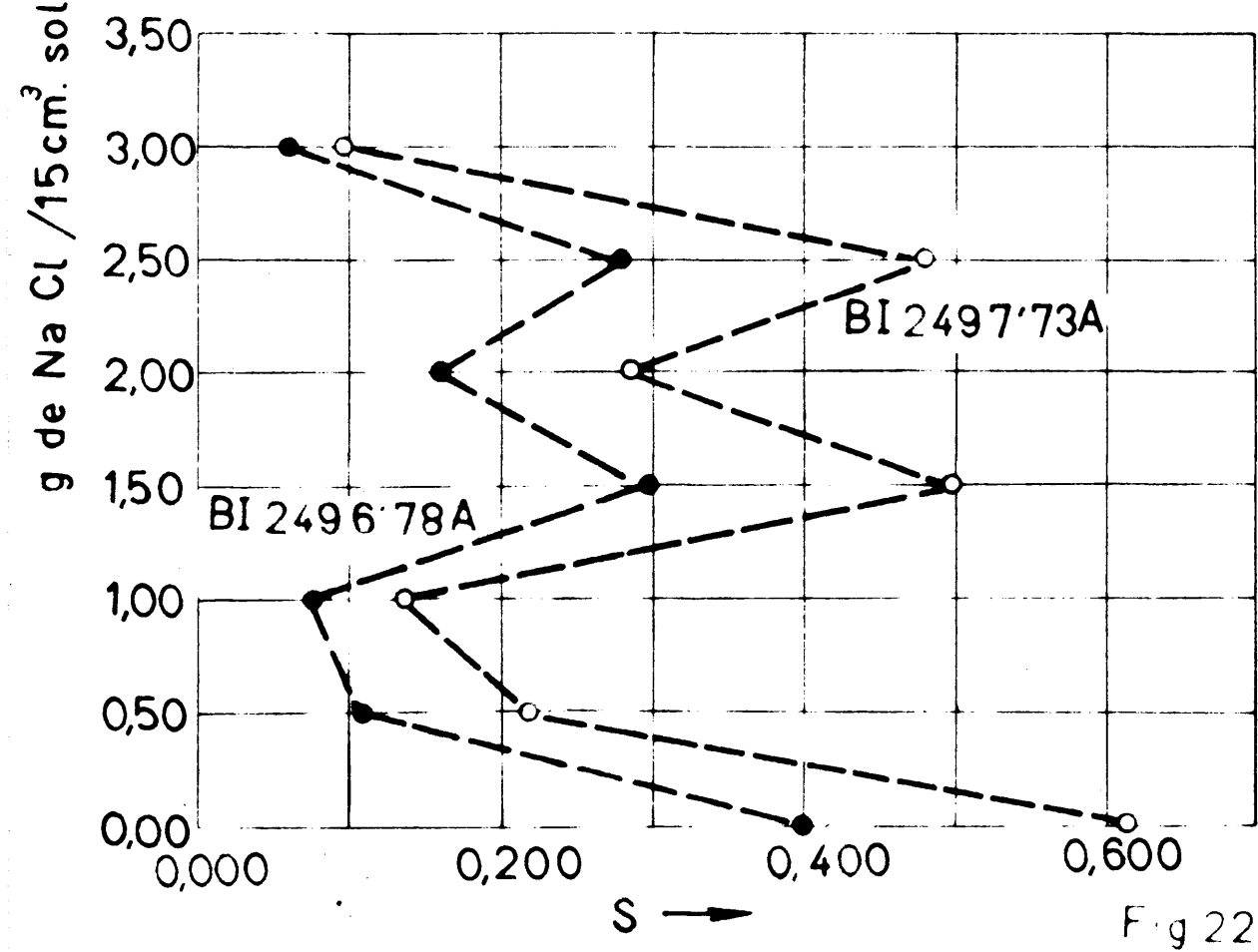
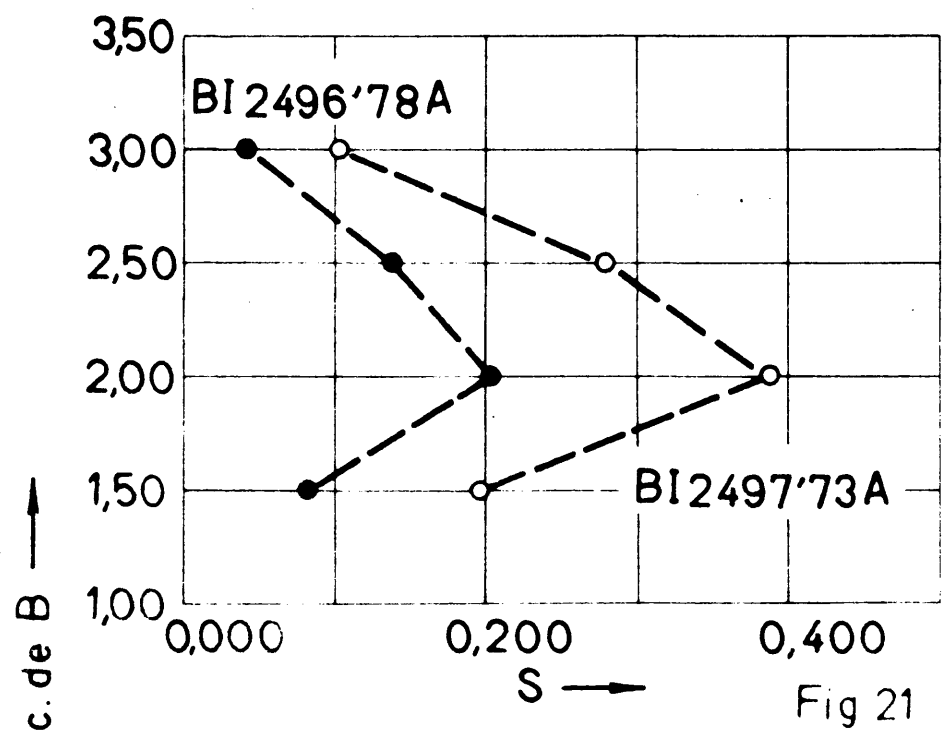
Desviaciones galvanométricas y densidades de ennegrecimiento para concentraciones crecientes de cloruro sódico en una solución de boro de concentración 0'113 g/cm<sup>3</sup>.

Solu oión	Nº de gotas	Conc. de B en g/cm <sup>3</sup>	gr de NaCl 15 cm <sup>3</sup> soluc. de B	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	Tiempo de ex posición en seg.
C	2	0'113	1'50	248	190	298	0'080	0'195	60
"	"	"	2'00	191	125	305	0'203	0'387	"
"	"	"	2'50	225	163	399	0'138	0'278	"
"	"	"	3'00	280	244'5	308'5	0'042	0'101	"

TABLA XLVII

Desviaciones galvanométricas y densidades de ennegrecimiento para concentraciones crecientes de cloruro sódico en una solución de boro de concentración 0'113  $\gamma/\text{cm}^3$ .

Solu ción	Nº de gotas	Conc. de B en $\frac{\gamma}{\text{cm}^3}$	$\frac{\text{gr de NaCl}}{15 \text{ cm}^3 \text{ de solms. de B}}$	$d_1$	$d_2$	$d_0$	$S_1$	$S_2$	Tiempo de ex posición en seg.
C	2	0'113	0'00	130'5	80	328	0'400	0'613	60
"	"	"	0'50	255'5	198	328	0'109	0'219	"
"	"	"	1'00	276	240	328	0'075	0'136	"
"	"	"	1'50	167'5	106	232	0'297	0'496	"
"	"	"	2'00	230	172	331	0'158	0'284	"
"	"	"	2'50	174	109'5	329	0'277	0'478	"
"	"	"	3'00	290	266	332	0'099	0'096	"



de placas Ilford Ordinary.

El cloruro sódico influye disminuyendo la intensidad de las dos líneas de boro para las distintas concentraciones ensayadas (11,3, 1,13 y 0,113 g/cm<sup>3</sup>). El efecto de esta sal es el mismo cualitativamente, cuando se utiliza excitación por arco de corriente continua o chispa de alta tensión, pues las curvas obtenidas con ambas técnicas de excitación son análogas. La influencia de esta sal es la misma para cada una de las dos líneas de boro estudiadas, ya que son sensiblemente paralelas dentro de los errores experimentales.

A la vista de las diversas gráficas obtenidas para distintas concentraciones y técnicas de excitación, puede afirmarse que hay dos puntos reproducibles con bastante aproximación. Para 1,00 g de cloruro sódico añadido a la solución de boro la intensidad de cada una de las dos líneas analíticas de boro alcanza un valor mínimo. Cuando se ha añadido 2,50 g de sal a la solución patrón aumenta el valor de la intensidad de las líneas de boro, pero sin alcanzar la obtenida con la solución de boro en agua destilada. A partir de esta cantidad, un aumento de la concentración de cloruro sódico disminuye la intensidad de las líneas de boro.



b) Influencia de la concentración de sulfato potásico en la intensidad de las líneas de boro.

El sulfato potásico se ha secado en una estufa - a  $105^{\circ}\text{C}$  hasta peso constante y se ha hecho una escala de concentraciones de sal que varía desde 0,10 hasta 1,50 g. Los términos de dicha escala son: 0,10, 0,50, 1,00 y - 1,50 g, y para uno se ha añadido a  $15\text{ cm}^3$  de solución de boro en agua destilada de concentración  $11,3\text{ g/cm}^3$ .

Con esta escala de concentraciones se han hecho tres series de espectrogramas, en una misma placa fotográfica Ilford Ordinary, con excitación por arco de corriente continua de baja tensión, y se ha procedido a su fotometría. Los datos se expresan en las tablas XLVIII, XLIX y L.

En las figs. 23, 24 y 25 se ha representado la influencia del sulfato potásico para las tres series de espectrogramas.

Los valores de las densidades de ennegrecimiento no son todos reproducibles. En las series primera y tercera (figs. 23 y 25), el efecto del sulfato potásico consiste en aumentar la densidad de ennegrecimiento con un valor máximo para 0,10 g de sal añadida. Un valor mini-

mo, pero mayor que el de la densidad de ennegrecimiento para cero gramos de sulfato añadido, varía entre 0,50 y 1,00 g de sal agregada. Para la segunda serie de espectrogramas, fig. 24, el efecto del sulfato es totalmente diferente. El valor de la densidad de ennegrecimiento disminuye gradualmente a partir de cero gramos de sulfato potásico añadido.

En las tres series de espectrogramas, la influencia de esta sal es igual para las dos líneas de boro, - pues las curvas son paralelas.

TABLA XLVIII

Desviaciones galvanométricas y densidades de emparejamiento para concentraciones crecientes de sulfato potásico en una solución de boro de concentración 11.3  $\delta/\text{cm}^3$

Solu- ción	Núm. de gotas	Conc. de B en $\delta/\text{cm}^3$	g de $\text{K}_2\text{SO}_4$ 15 $\text{cm}^3$ soluc. de B	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	Tiempo de exposición en seg
A	15	11.3	0.00	600	536	995	0.220	0.269	15
"	"	"	0.10	142	97	905	0.804	0.970	"
"	"	"	0.50	184	118	892	0.686	0.879	"
"	"	"	1.00	452	320.5	881	0.290	0.439	"
"	"	"	1.50	249	164	885	0.551	0.732	"

TABLA XLIX

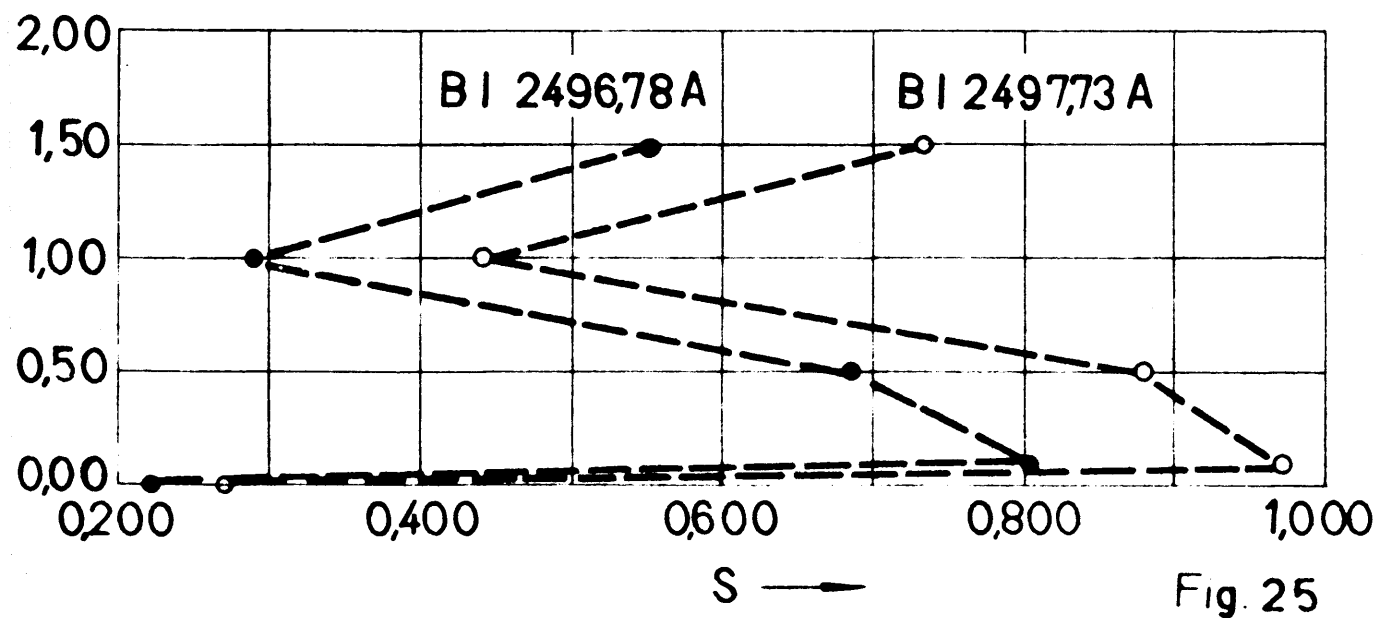
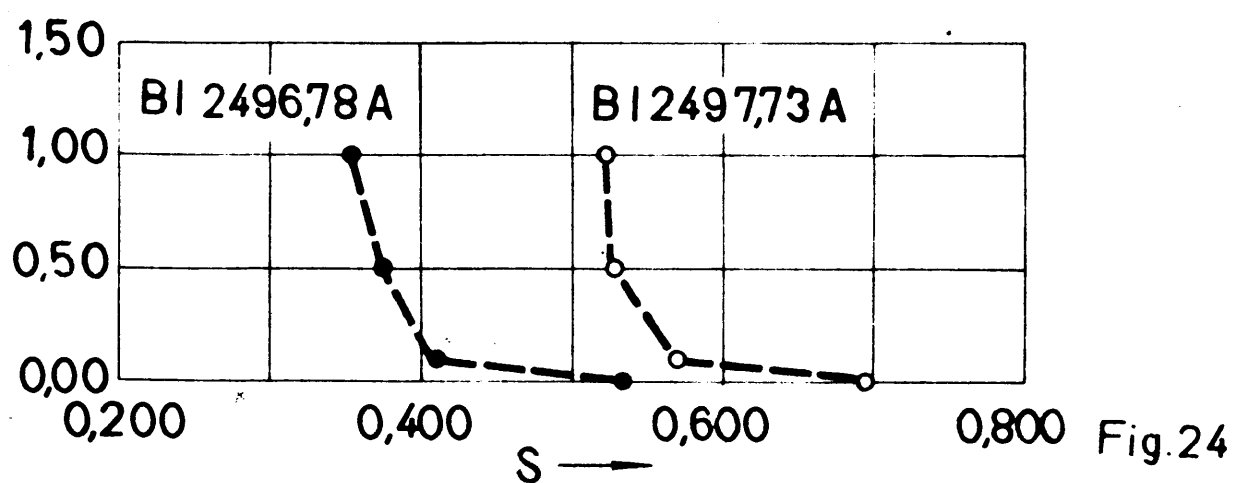
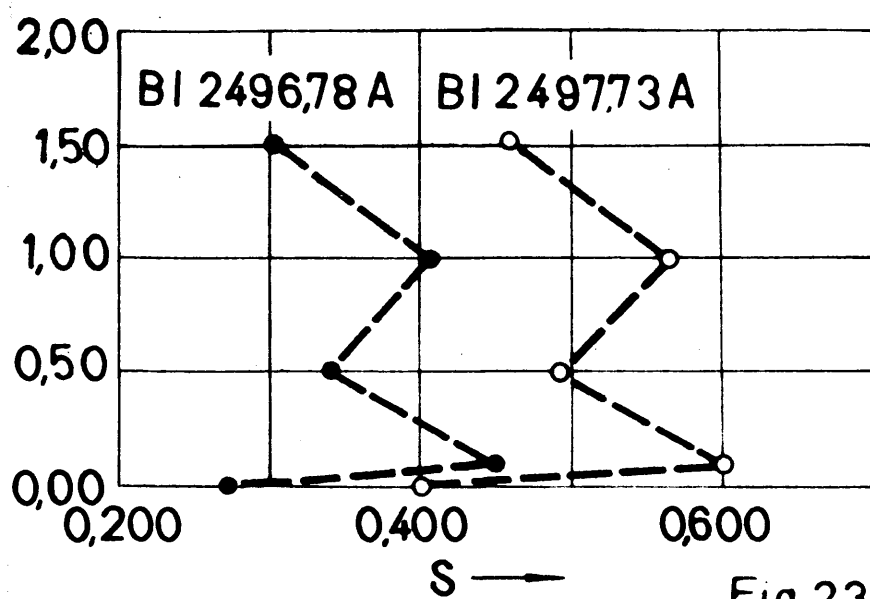
Desviaciones galvanométricas y densidades de ennegrecimiento para concentraciones crecientes de sulfato potásico en una solución de boro de concentración 11'3  $\gamma/\text{cm}^3$

Solu- ción	Núm. de gotas	Conc. de B en $\gamma/\text{cm}^3$	g de $\text{K}_2\text{SO}_4$ 15 $\text{cm}^3$ solue. de B	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	Tiempo de exposición en seg
A	15	11'3	0'00	263	185	897	0'533	0'696	15
"	"	"	0'10	351	245	903	0'410	0'567	15
"	"	"	0'50	383	269	910	0'376	0'529	15
"	"	"	1'00	405	287	913	0'353	0'518	15

TABLA I.

Desviaciones galvanométricas y densidades de ennegrecimiento para concentraciones crecientes de sulfato potásico en una solución de boro de concentración 11.3  $\gamma/\text{cm}^3$

Solu- ción	Núm. de gotas	Conc. de B en $\gamma/\text{cm}^3$	$\frac{e \text{ de } K_2 SO_4}{15 \text{ cm}^3 \text{ soluc. de B}}$	$d_1$	$d_2$	$d_0$	$S_1$	$S_2$	Tiempo de exposición en seg
A	15	11.3	0.00	504	376	945	0.273	0.400	15
"	"	"	0.10	355	251	1000	0.490	0.600	"
"	"	"	0.50	463	329.5	1015	0.341	0.489	"
"	"	"	1.00	398	277	1011	0.405	0.562	"
"	"	"	1.50	515	374	1035	0.304	0.462	"



c) Influencia del nitrato potásico en la intensidad de las líneas de boro.

El nitrato potásico se ha llevado a una estufa a 105<sup>±</sup>0 hasta peso constante y se ha hecho una escala de concentraciones que comprende desde 0,10 hasta 3,50 g. Los términos de dicha escala son: 0,10, 0,50, 1,00, 1,50, 2,00, 2,50, 3,00 y 3,50 g. de nitrato. Cada uno de ellos se ha añadido a 15 cm<sup>3</sup> de solución de boro de 11,3 g/cm<sup>3</sup>.

Se han verificado dos series de espectrogramas con esta escala de concentraciones en una misma placa fotográfica Ilford Ordinary, con excitación por arco de corriente continua de baja tensión, y se ha procedido a su fotometría. Los datos se expresan en las tablas LI y LII. En las figs. 26 y 27 se ha representado la influencia del nitrato potásico para las dos series de espectrogramas.

El nitrato potásico influye intensamente disminuyendo el valor de la densidad de ennegrecimiento de las dos líneas de boro gradualmente y de un modo casi lineal a partir de 0,10 g de sal añadida. En este punto, <sup>está</sup> es el único máximo con respecto al valor de la densidad de ennegrecimiento para cero gramos de nitrato añadido.

Los valores son reproducibles con bastante apre-

ximación y el efecto es el mismo para cada una de las dos líneas de boro. Las curvas son casi paralelas en su trazado.



TABLA LI

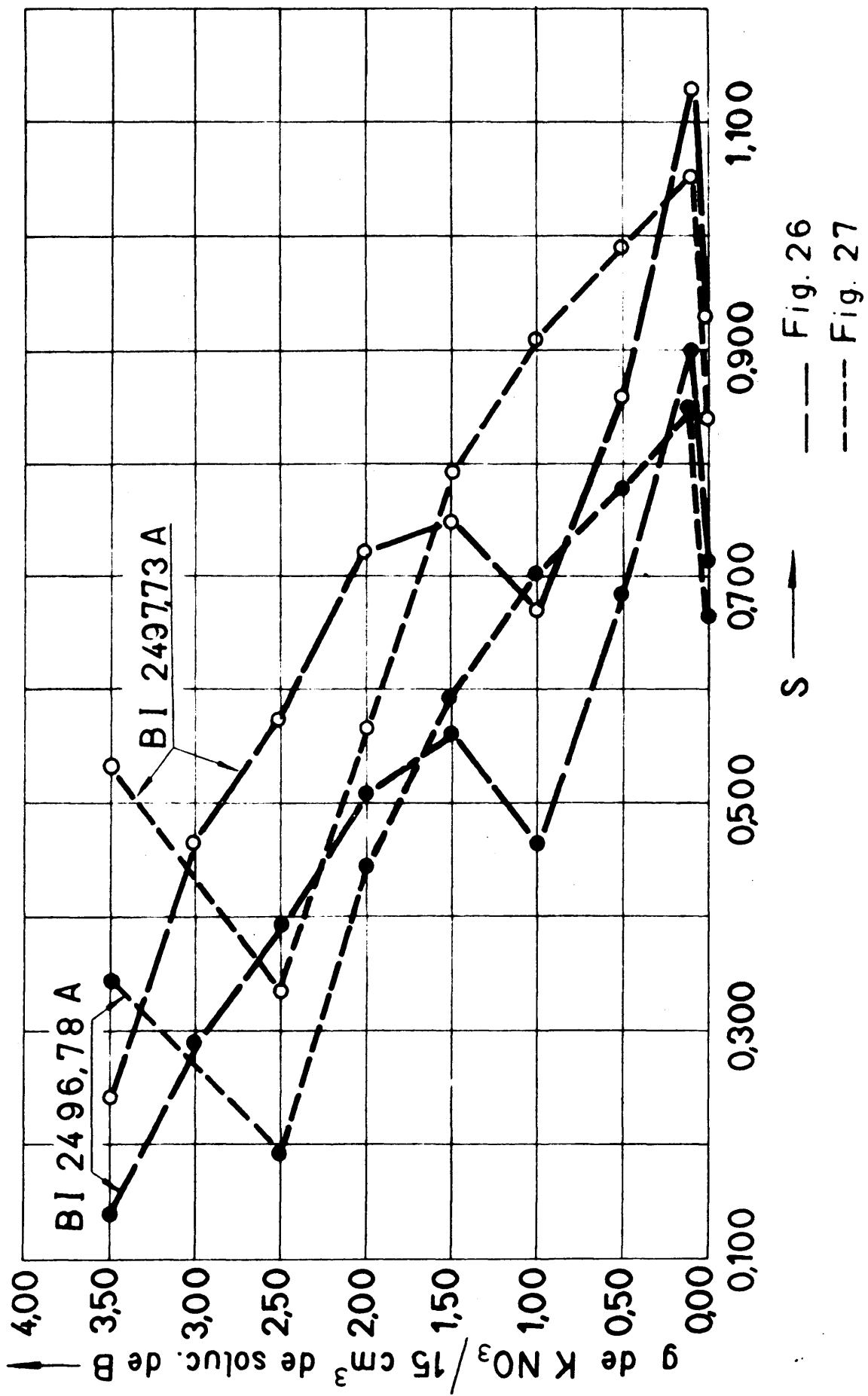
Desviaciones galvanométricas y densidades de ennegrecimiento para concentraciones crecientes de nitrato potásico en una solución de boro de concentración 11,3  $\gamma/\text{cm}^3$

Solu- ción	Nº de gotas	Conc. de B en $\gamma/\text{cm}^3$	g de $\text{KNO}_3$ 15 $\text{cm}^3$ solus. de B	$d_1$	$d_2$	$d_0$	$S_1$	$S_2$	Tiempo de exposición en seg
A	15	11,3	0,00	131	80	679	0,715	0,929	15
"	"	"	0,10	93	55	739	0,900	1,128	"
"	"	"	0,50	147,5	91	714	0,685	0,859	"
"	"	"	1,00	240	149	699	0,464	0,671	"
"	"	"	1,50	198	128	720	0,561	0,750	"
"	"	"	2,00	229,5	140	740	0,508	0,723	"
"	"	"	2,50	297	196	736	0,394	0,575	"
"	"	"	3,00	381	267	745	0,291	0,456	"
"	"	"	3,50	538	425	742	0,140	0,242	"

TABLA LII

Desviaciones galvanométricas y densidades de emparejamiento para concentraciones crecientes de nitrato potásico en una solución de boro de concentración  $11.3 \text{ g/cm}^3$

Solu- ción	Nº de gotas	Conc. de B en $\text{g/cm}^3$	g de $\text{KNO}_3$ $15 \text{ cm}^3$ soluc. de B	$d_1$	$d_2$	$d_0$	$S_1$	$S_2$	Tiempo de exposición en seg.
A	15	11.3	0.00	164	109	576	0.864	0.841	15
"	"	"	0.10	112	69	779	0.852	1.053	"
"	"	"	0.50	130	80	783	0.780	0.991	"
"	"	"	1.00	160	99.5	807	0.703	0.909	"
"	"	"	1.50	205	131.5	817	0.594	0.793	"
"	"	"	2.00	289	219	805	0.445	0.565	"
"	"	"	2.50	518	375	813	0.196	0.336	"
"	"	"	3.50	368	238	810	0.343	0.532	"



d) Influencia de la concentración de nitrato bórico en la intensidad de las líneas de boro.

Se ha secado el nitrato bórico en una estufa a  $105^{\circ}\text{C}$  hasta peso constante y se ha hecho una escala de concentraciones que comprende desde 0,10 g hasta saturación que a  $20^{\circ}\text{C}$  es de 1,30 g. Los términos de dicha escala son: 0,10, 1,00 y 1,30 g de nitrato bórico. Cada término se ha añadido a  $15\text{ cm}^3$  de solución de boro. Las concentraciones de boro ensayadas son: 11,3, 5,6, 1,13 y  $1,02\text{ g/cm}^3$ .

Se han verificado varias series de espectrogramas para cada concentración de boro con la escala de nitrato con excitación por arco de corriente continua de baja tensión. La emulsión fotográfica usada ha sido película negativa de sonido Kodak Safety Film y placas Ilford Ordinary.

El estudio de la influencia de esta sal se ha hecho calculando la variación de la densidad de ennegrecimiento de cada una de las líneas de boro cuando se añaden las diferentes cantidades de nitrato.

Primeramente se ha ensayado con la solución de boro más concentrada  $11,3\text{ g/cm}^3$ . Se han hecho dos series de espectrogramas. La tabla LIII contiene los datos de -

la fotometría de la primera serie, registrada en placa Ilford y la fig. 28 es su representación gráfica. La tabla LIV corresponde a la segunda serie verificada en película. La fig. 29 ha sido obtenida con los datos de esta tabla.

Para la solución de boro  $5,6 \text{ } \gamma/\text{cm}^3$  se han hecho tres series de espectrogramas en placas diferentes. Los datos de las fotometrías están contenidos en las tablas LV, LVI y LVII. Las figs. 30, 31 y 32 son las correspondientes representaciones gráficas.

Con la solución  $1,02 \text{ } \gamma/\text{cm}^3$  se han verificado dos series de espectrogramas. A la primera serie hecha en placa corresponden la tabla LVIII y la fig. 33. La tabla LIX y la fig. 34 pertenecen a la segunda serie verificada en película.

Para la solución de  $1,13 \text{ } \gamma/\text{cm}^3$  se han hecho, también, dos series de espectrogramas. La tabla LX y la fig. 35 corresponden a la primera registrada en placa y la tabla LXI y fig. 36 a la segunda verificada en película.

Según las gráficas obtenidas a partir de las diferentes series de espectrogramas, puede verse que la -

adición de nitrato bórico, en cantidades distintas a - las cuatro soluciones de boro, afecta en el sentido de aumentar el valor de la densidad de ennegrecimiento de las dos líneas de boro. Los valores experimentales no son perfectamente reproducibles, pero se destaca para la solución 5,6  $\gamma/\text{cm}^3$  un valor máximo a 0'10 g de nitrato bórico añadido. En las soluciones de boro de - 11,3, 1,13 y 1,02  $\gamma/\text{cm}^3$ , este máximo queda igualado y en algunas series, rebasado para 1,30 g de sal añadida. El valor de la densidad de ennegrecimiento cuando se - añade 1,00 g de nitrato no es reproducible, oscila ligeramente alrededor del valor de la densidad para la solución de boro en agua destilada.

La influencia del nitrato bórico es la misma - para cada una de las líneas de boro, pues las curvas - son sensiblemente paralelas.

**TABLA LIII**

Desviaciones galvanométricas y densidades de ennegrecimiento para concentraciones o-  
cientes de nitrato bórico en una solución de boro de concentración 11'3  $\gamma/cm^3$ .

Solu- ción	Nº de gotas	Conc. de B en $\gamma/cm^3$	g de $Ba(NO_3)_2$ 15 $cm^3$ soluc. de B	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	Tiempo de exposición en seg.
A	15	11'3	0'00	252	199	990	0'594	0'697	15
"	"	"	0'10	202	164	938	0'667	0'757	"
"	"	"	1'00	182	132	909	0'669	0'838	"
"	"	"	1'30	144	109	902	0'797	0'918	"

TABLA LIV

Desviaciones galvanométricas y densidades de ennegrecimiento para concentraciones crecientes de nitrato bórico en una solución de boro de concentración 11'3  $\gamma/\text{cm}^3$

Solu ción	Nº de gotas	Conc. de B en $\gamma/\text{cm}^3$	$\frac{\text{g de Ba(NO}_3)_2}{15 \text{ cm}^3 \text{ soluc. de B}}$	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	Tiempo de exposición en seg.
A	15	11'3	0'00	85	60	960	1'053	1'204	15
"	"	"	0'10	74	53	963	1'114	1'259	"
"	"	"	1'00	128	90	987	0'887	1'040	"
"	"	"	1'30	75	54	946	1'101	1'244	"



TABLA LV

Desviaciones galvanométricas y densidades de empujamiento para concentraciones crecientes de nitrato bórico en una solución de boro de concentración 5'6  $\gamma/cm^3$

Solu ción	Nº de gotas	Conc. de B en $\gamma/cm^3$	$\frac{g \text{ de Ba (BO}_3)_2}{15 \text{ cm}^3 \text{ soluc. de B}}$	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	Tiempo de exposición en seg.
A1/2	15	5'6	0'00	314	232	620	0'296	0'423	15
"	"	"	0'10	178	117	630	0'549	0'731	"
"	"	"	1'00	283	192	630	0'340	0'516	"
"	"	"	1'30	285	200	635	0'348	0'502	"

Tabla LVI

Desviaciones galvanométricas y densidades de ennegrecimiento para concentraciones crecientes de nitrato bórico en una solución de boro de concentración 5'6 g/cm<sup>3</sup>.

Solu ción	Nº de gotas.	Conc. de B en - g/cm <sup>3</sup>	g de Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 15 cm <sup>3</sup> soluc. de B	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	Tiempo de expo- sición en seg.
A <sub>1/2</sub>	15	5'6	0'00	201	164	894	0'648	0'737	15
"	"	"	0'10	124	95	962	0'890	1'006	"
"	"	"	1'00	179'5	130'5	951	0'724	0'863	"
"	"	"	1'30	182	130	949	0'717	0'864	"

TABLA IVII

Desviaciones galvanométricas y densidades de ennegrecimiento para concentraciones crecientes de nitrato bórico en una solución de boro de concentración 5'6  $\gamma/\text{cm}^3$ .

Solu ción	Nº de gotas	Conc. de B en $\gamma/\text{cm}^3$	$\frac{\text{g de Ba(NO}_3)_2}{15 \text{ cm}^3 \text{ soluc. de B}}$	$d_1$	$d_2$	$d_0$	$S_1$	$S_2$	Tiempo de exposición en seg.
A <sub>1</sub> /2	15	5'6	0'00	275	226	742	0'431	0'516	15
"	"	"	0'10	134'5	95	744	0'753	0'894	"
"	"	"	1'00	162'5	116	736'5	0'655	0'803	"
"	"	"	1'30	215	162	730	0'531	0'654	"

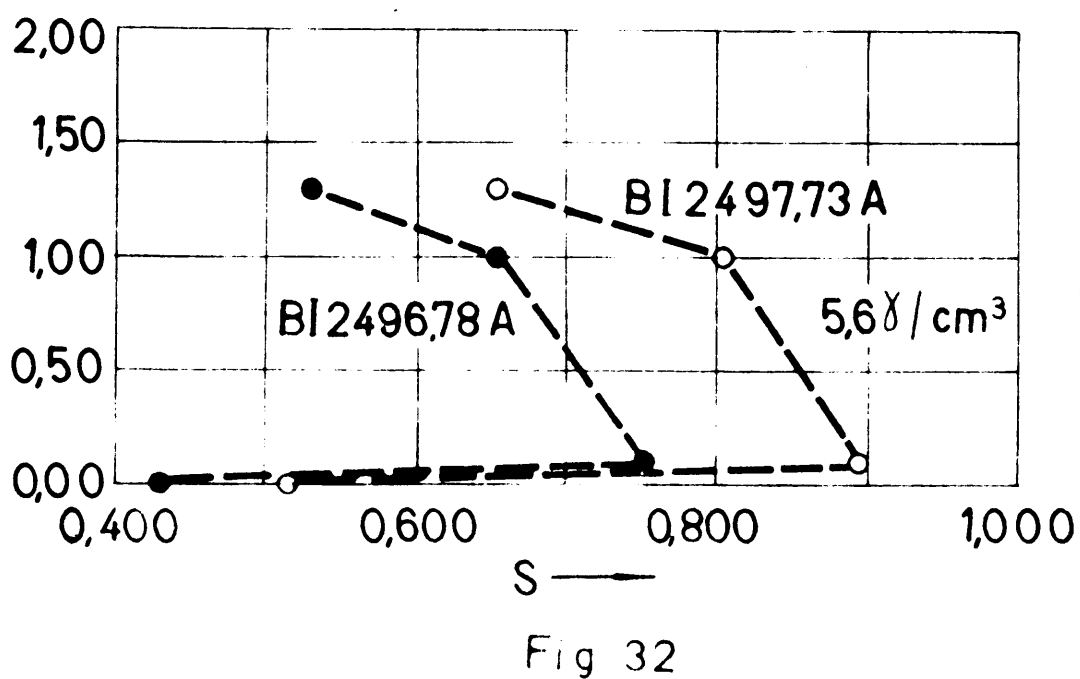
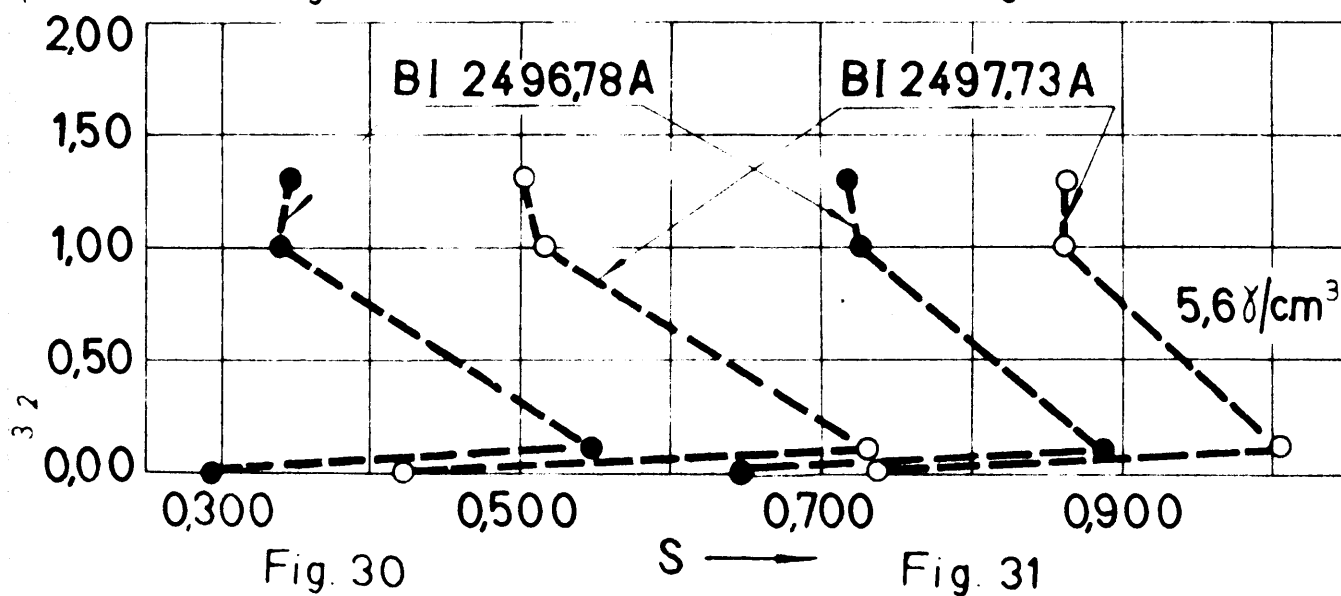
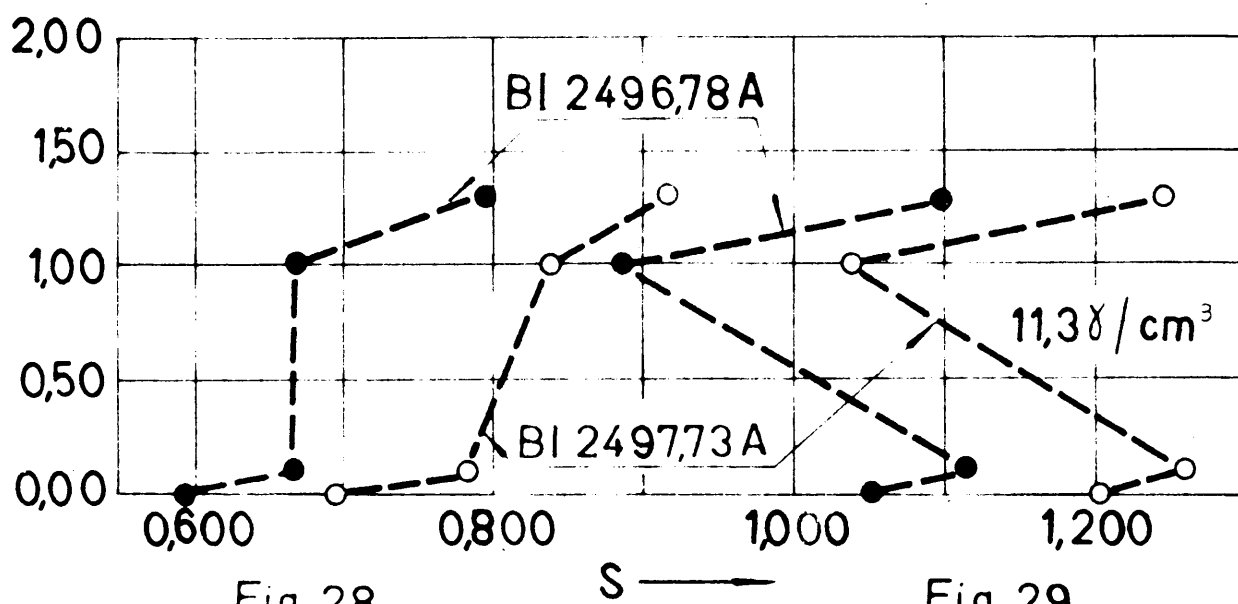


TABLA LVIII

Desviaciones galvanométricas y densidades de ennegrecimiento para concentraciones crecientes de nitrato bórico en una solución de boro de concentración 1'02 g/cm<sup>3</sup>.

Solu ción	Nº de gotas	Conc. de B en g/cm <sup>3</sup>	$\frac{E \text{ de Ba(NO}_3)_2}{15 \text{ cm}^3 \text{ soluc. de B}}$	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	Tiempo de exposición en seg.
A <sub>1</sub> /11	15	1'02	0'00	407	384	522	0'108	0'133	15
"	"	"	0'10	338	319	510	0'179	0'204	"
"	"	"	1'00	402	361	507	0'101	0'148	"
"	"	"	1'30	346	310	522	0'179	0'226	"

TABLA LIX

Desviaciones galvanométricas y densidades de emnegrecimiento para concentraciones crecientes de nitrato bórico en una solución de boro de concentración 1'02  $\gamma/\text{cm}^3$ .

Solu ción	Nº de gotas	Conc. de B en $\gamma/\text{cm}^3$	g de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 15 $\text{cm}^3$ soluc. de B	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	Tiempo de expo- sición en seg.
A1/11	15	1'02	0'00	295	268	650	0'343	0'385	15
"	"	"	0'10	213	184'5	627	0'469	0'531	"
"	"	"	1'00	313'5	280	629'5	0'303	0'352	"
"	"	"	1'30	188	153	625	0'522	0'611	"

TABLA LXXI

Desviaciones galvanométricas y densidades de ennegrecimiento para concentraciones crecientes de nitrato bórico en una solución de boro de concentración  $1.13 \text{ g/cm}^3$ .

Solu- ción	Nº de gotas	Conc. de B en $\gamma/\text{cm}^3$	$\frac{\text{g de Ba(NO}_3)_2}{15 \text{ g soluc. de B}}$	$d_1$	$d_2$	$d_0$	$S_1$	$S_2$	Tiempo de exposición en seg.
B	15	1.13	0.10	247.5	220	983	0.599	0.650	15
"	"	"	1.00	311.5	275.5	984	0.500	0.553	"
"	"	"	1.30	156	122.5	996	0.806	0.910	"

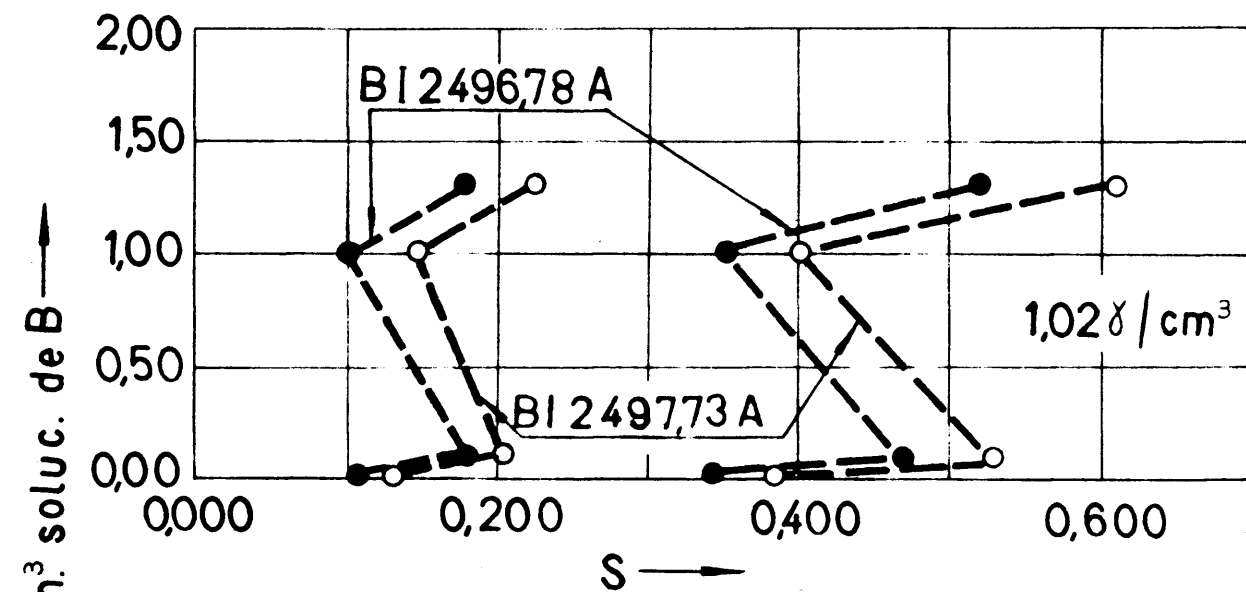


Fig. 33

Fig. 34

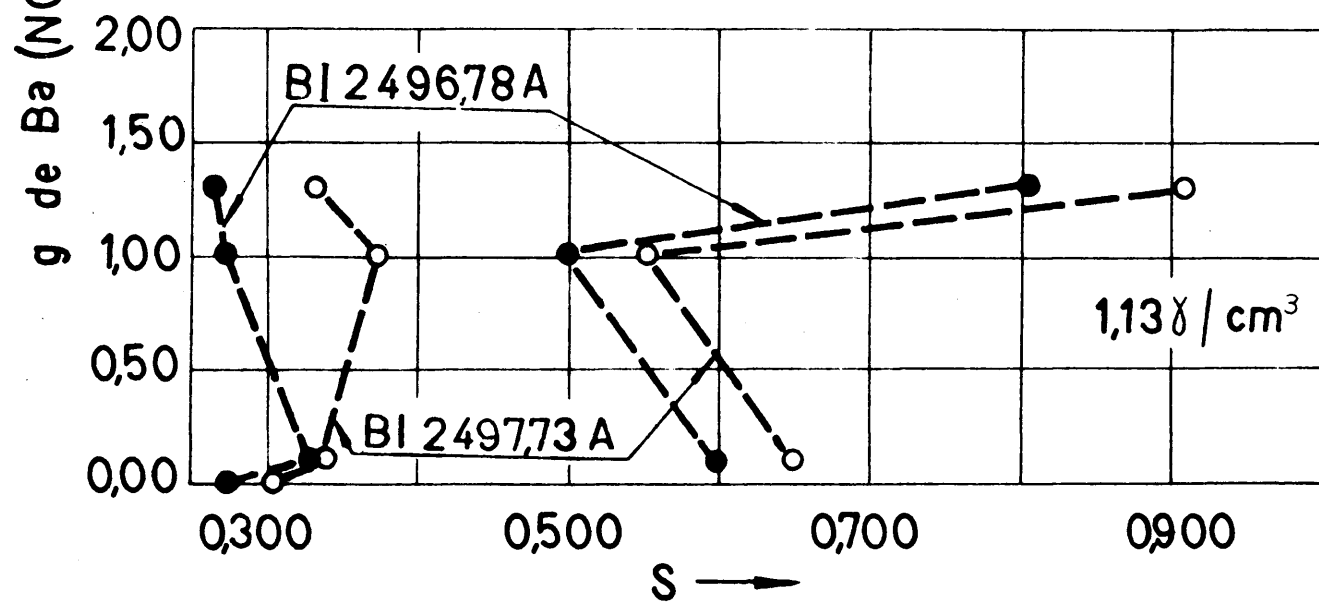


Fig. 35

Fig. 36



e) Influencia de la concentración de ácido clorhídrico en la intensidad de las líneas de boro.

Con objeto de seguir una marcha sistemática, la escala de concentraciones para el ácido clorhídrico es análoga a la de las sales estudiadas en este trabajo. - Es decir, a 15 cm<sup>3</sup> de solución se han añadido 3'50 g, - 3'00 g, 2'50 g, 2'00 g, 1'50 g, 1'00 g, y 0'50 g de ácido clorhídrico concentrado de densidad 1'192 a 17°C.

Para 3'50 g de ácido clorhídrico de densidad - 1'192 el volumen necesario es 2'94 cm<sup>3</sup> (referido a 15 - cm<sup>3</sup> de solución). Se han hecho los cálculos para 1.000 cm<sup>3</sup> de solución y de este modo son menores los errores de medida. El volumen de ácido necesario es 196 cm<sup>3</sup>. - La concentración de boro en la solución es de 11'3 g/cm<sup>3</sup>. Se ha pesado 0,1000 g de borax en las condiciones acostumbradas y se ha diluido a 804 cm<sup>3</sup> de solución con agua destilada. Después de agitar se han agregado lentamente 196 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico concentrado quedando una solución de boro de 11'3 g/cm<sup>3</sup> y con 3'50 g de ácido - clorhídrico por 15 cm<sup>3</sup> de solución.

Los otros términos de la escala se han hecho análogamente. En la tabla siguiente vienen los diferentes pesos y volúmenes para  $d = 1'192$  a 17°C.

TABLA LXII

Volúmenes de ácido clorhídrico y agua destilada para -  
1000 cm<sup>3</sup> de solución de boro según los diferentes pesos  
de ácido clorhídrico.

<u>g de HCl</u> 15 cm <sup>3</sup> soluc. de B	Volumen total de solución en cm <sup>3</sup>	Volumen en cm <sup>3</sup> de HCl	Volumen en cm <sup>3</sup> de agua destilada.
3'50	1000	196	804
3'00	"	168	832
2'50	"	140	860
2'00	"	112	888
1'50	"	84	916
1'00	"	56	944
0'50	"	28	972

Con esta escala de soluciones de boro de concen-  
tración 11'3 g/cm<sup>3</sup> y cantidades diferentes de ácido clor-  
hídrico se han verificado dos series de espectrogramas,  
con excitación por arco de corriente continua de baja -  
tensión. Las dos series se han hecho por separado y la  
emulsión empleada ha sido película negativa de sonido Ko-  
dak Safety Film. Las condiciones operaterias han sido -  
también las mismas.

Los resultados de las fotometrías respectivas se expresan en las tablas LXIII y LXIV. Las representaciones gráficas corresponden a las figs. 37 y 38. La forma de las curvas presentan divergencias para las dos series de espectrogramas, principalmente, para los términos más elevados de la escala de concentraciones de ácido clorhídrico.

Se han hecho después dos nuevas series de espectrogramas para los términos superiores de dicha escala, con la misma excitación anterior. En la primera, se ha utilizado también la misma emulsión fotográfica anterior. Los datos de la fotometría y su representación gráfica - están expresados en la tabla LXV y la fig. 39 respectivamente. La segunda serie se ha impresionado sobre placa Ilford Ordinary. Los datos de la fotometría y su representación gráfica corresponden a la tabla LXVI. y fig.40.

Con objeto de poder precisar los valores máximos y mínimos de influencia se han intercalado cuatro términos más en la escala de ácido clorhídrico: 0'80, 1,20, 2,30 y 2,70 gramos. En la tabla LXVII se expresan los diferentes pesos y volúmenes de ácido de densidad 1,192 a 17°C.

TABLA LXIII

Desviaciones galvanométricas y densidades de ennegrecimiento para concentraciones crecientes de ácido clorhídrico en una solución de boro en concentración 11'3  $\gamma/cm^3$

Solu ción	Nº de gotas	Conc. de B en " $\gamma/cm^3$	$\frac{g \text{ de HCl}}{15 \text{ cm}^3 \text{ soluc. de B}}$		d1	d2	d <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	Tiempo de exposición en seg.
A	15	11'3	0'00		126	84	961	0'882	1'058	15
"	"	"	0'50		59	37	976	1'219	1'421	"
"	"	"	1'00		19	12	973	1'709	1'909	"
"	"	"	1'50		123	79	999	0'910	1'102	"
"	"	"	2'00		197	137	979	0'696	0'854	"
"	"	"	2'50		41	25	962	1'370	1'585	"
"	"	"	3'00		61	38	978	1'205	1'411	"
"	"	"	3'50		213	154	978	0'622	0'803	"

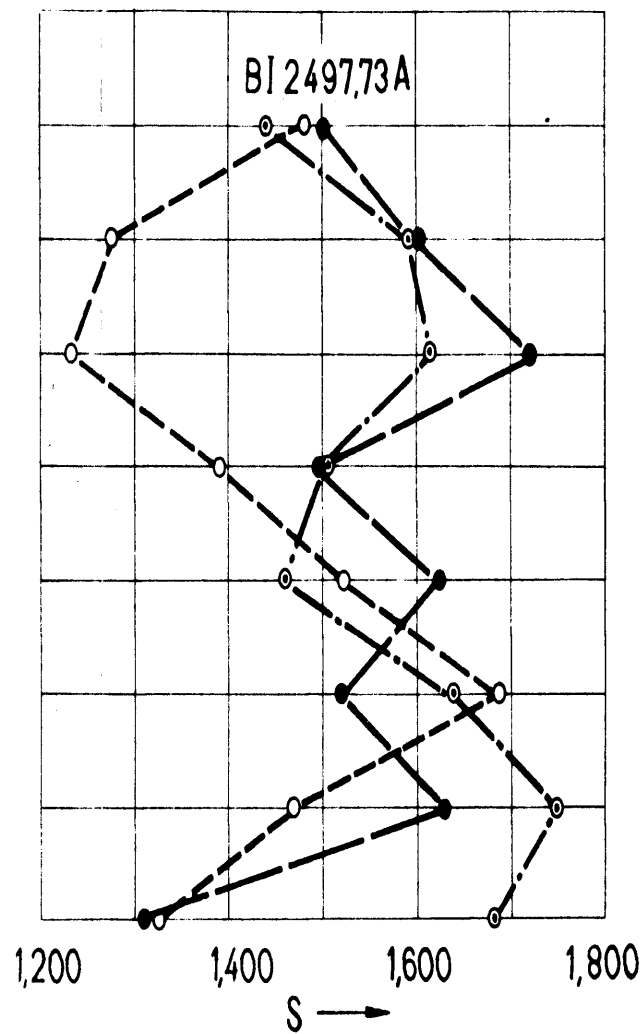
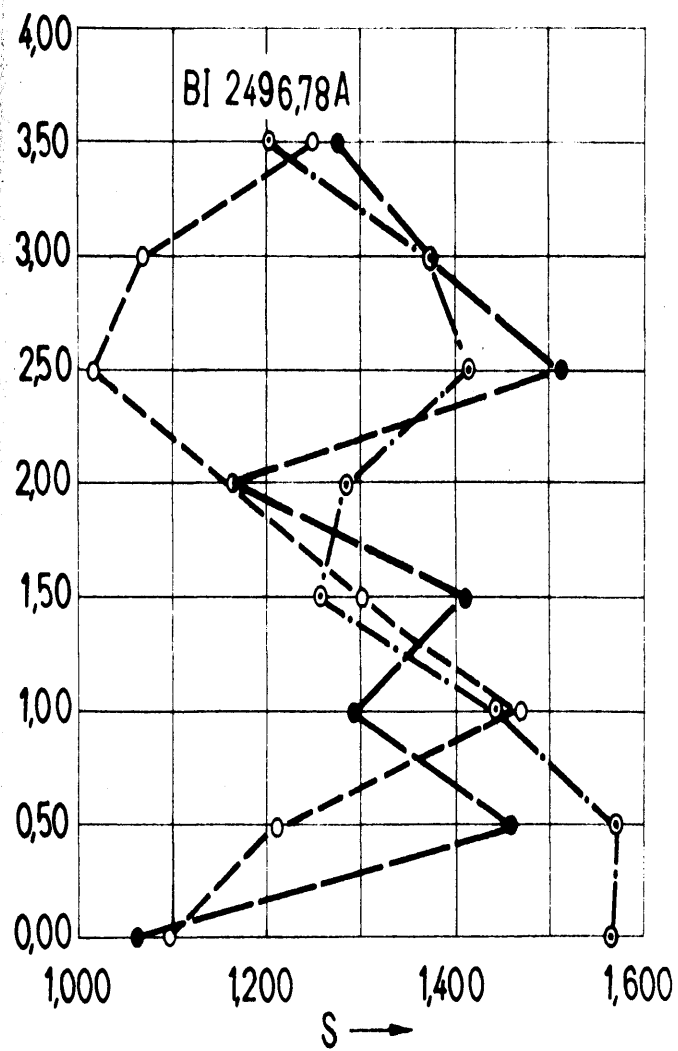


Fig. 43

- 1ª serie de espectrográmas
- - 2ª " " "
- · - 3ª " " "

TABLA LXIV

Desviaciones galvanométricas y densidades de ennegrecimiento para concentraciones crecientes de ácido clorhídrico en una solución de boro de concentración 11'3  $\gamma/\text{cm}^3$ .

Solu- ción	Nº de gotas	Conc. de B en $\gamma/\text{cm}^3$	g de HCl 15 $\text{cm}^3$ solus. de B	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	tiempo de exposición en seg.
A	15	11'3	0'00	277	141	950	0'641	0'829	15
"	"	"	0'50	118	73	940	0'902	1'100	"
"	"	"	1'00	130	79	960	0'868	1'085	"
"	"	"	1'50	257	170	957	0'571	0'751	"
"	"	"	2'00	113	68	947	0'923	1'144	"
"	"	"	2'50	303	206	955	0'498	0'666	"
"	"	"	3'00	158	97	950	0'779	0'891	"
"	"	"	3'50	254	167	905	0'552	0'734	"

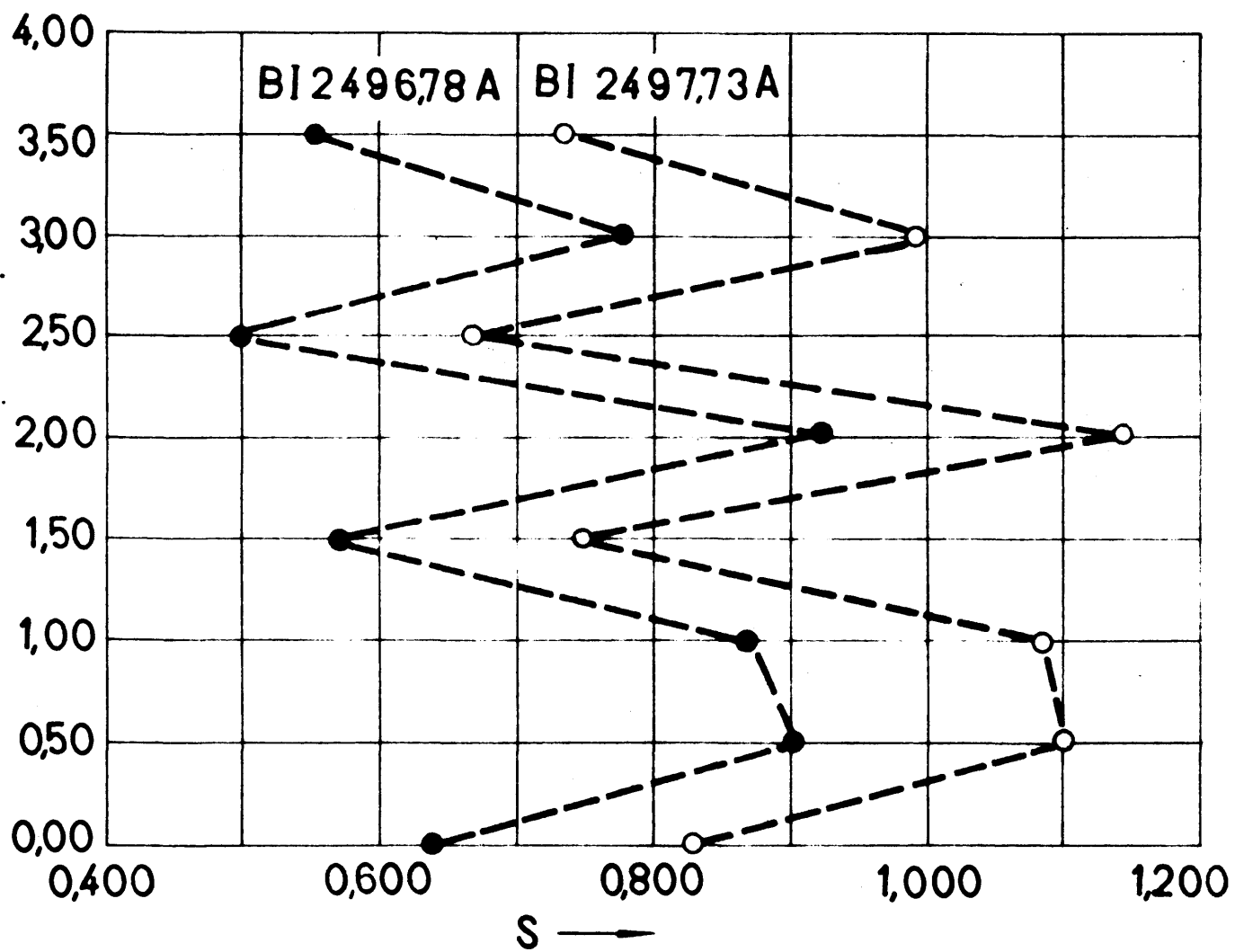


Fig. 38

TABLA LXV

Desviaciones galvanométricas y densidades de emparejamiento para concentraciones crecientes de ácido clorhídrico en una solución de boro de concentración 11'3  $\gamma/\text{cm}^3$

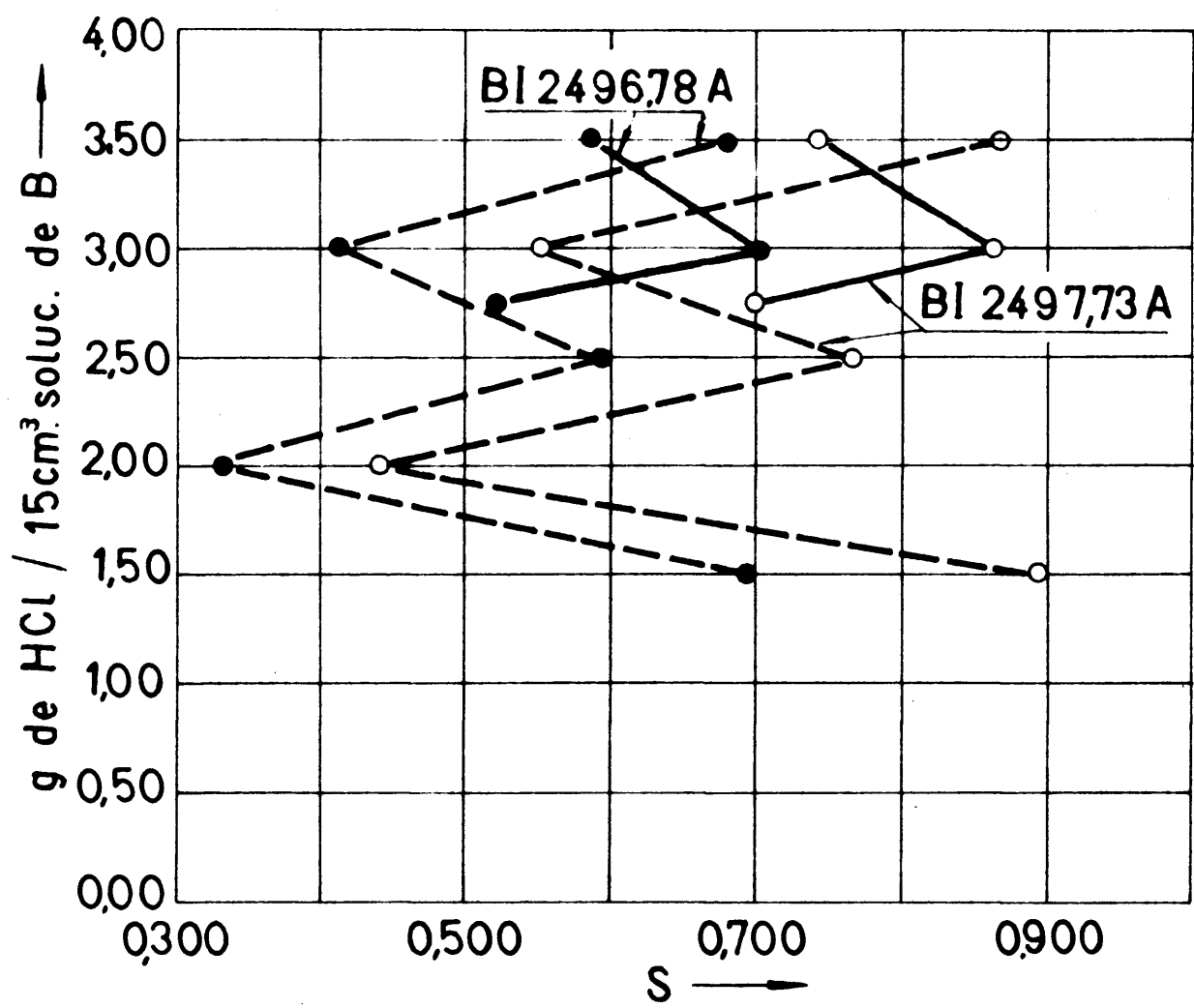
Solu- ción	Nº de gotas	Conc. de B en -- $\gamma/\text{cm}^3$	<u>g de H Cl</u> <u>15 cm<sup>3</sup> soluc. de B</u>		d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	Tiempo de exposición en seg.
A	15	11'3	3'50		183	119	874	0'679	0'866	15
"	"	"	3'00		335	246	870	0'415	0'549	"
"	"	"	2'50		230	155	895	0'590	0'762	"
"	"	"	2'00		405	316	895	0'332	0'440	"
"	"	"	1'50		182'5	115	894	0'690	0'891	"



TABLA LXVI

Desviaciones galvanométricas y densidades de ennegrecimiento para concentraciones crecientes de ácido clorhídrico en una solución de boro de concentración 11'3 g/cm<sup>3</sup>

Solu ción	Nº de gotas B en 15 cm <sup>3</sup>	Conc. de B en g/cm <sup>3</sup>	g de HCl 15 cm <sup>3</sup> solución de B	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	Tiempo de ex posición en seg.
A	15	11'3	3'50	250	175	962	0'585	0'740	15
"	1	"	3'00	189	117	953	0'703	0'911	"
"	"	"	2'70	209	191	952	0'516	0'698	"



--- Fig. 39

— Fig. 40

**TABLA LXVII**

Volumenes de ácido clorhídrico y agua destilada para -  
1000 cm<sup>3</sup> de solución de boro según los diferentes pe-  
sos de ácido clorhídrico.

<u>g de HCl</u> 15 cm <sup>3</sup> soluc. de B	Volumen to- tal de so- lución en cm <sup>3</sup> .	Volumen en cm <sup>3</sup> de HCl	Volumen en cm <sup>3</sup> de agua destilada.
2'70	1000	151	849
2'30	"	128	872
1'20	"	67	933
0'80	"	45	955

Das series de espectrogramas se han hecho con la  
escala completa de ácido clorhídrico. La excitación ha  
sido la misma que en las series anteriores y se han im-  
presionado en una misma placa Ilford Ordinary. Los da-  
tos de las fotometrías y sus representaciones gráficas -  
están expresadas en las tablas LXVIII y LXIX y figs. 41  
y 42 respectivamente.

El ácido clorhídrico ejerce su influencia aumen-  
tando la intensidad de las dos líneas de boro pero no -  
de una manera regular y creciente que permite establecer

TABLA IXVIII

Desviaciones galvanométricas y densidades de ennegrecimiento para concentraciones crecientes de ácido clorhídrico en una solución de boro de concentración  $11.3 \text{ g/cm}^3$

Solu- ción	Nº de gotas B	Conc. de B en $\text{g/cm}^3$	g de HCl 15-cm <sup>3</sup> soluc. de B	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	Tiempo de exposición en seg.
A	15	11.3	0.50	243	183	564	0.366	0.489	15
"	"	"	0.80	268	195	559	0.319	0.457	"
"	"	"	1.20	272	197	577	0.327	0.457	"
"	"	"	1.50	285	204	574	0.304	0.449	"
"	"	"	2.00	477	415.5	578	0.083	0.143	"
"	"	"	2.30	310	232	580	0.272	0.398	"
"	"	"	2.50	405	346	580	0.155	0.224	"
"	"	"	2.70	429	356	584	0.134	0.215	"
"	"	"	3.00	187	119	597	0.504	0.701	"
"	"	"	3.50	325	253	592	0.260	0.369	"

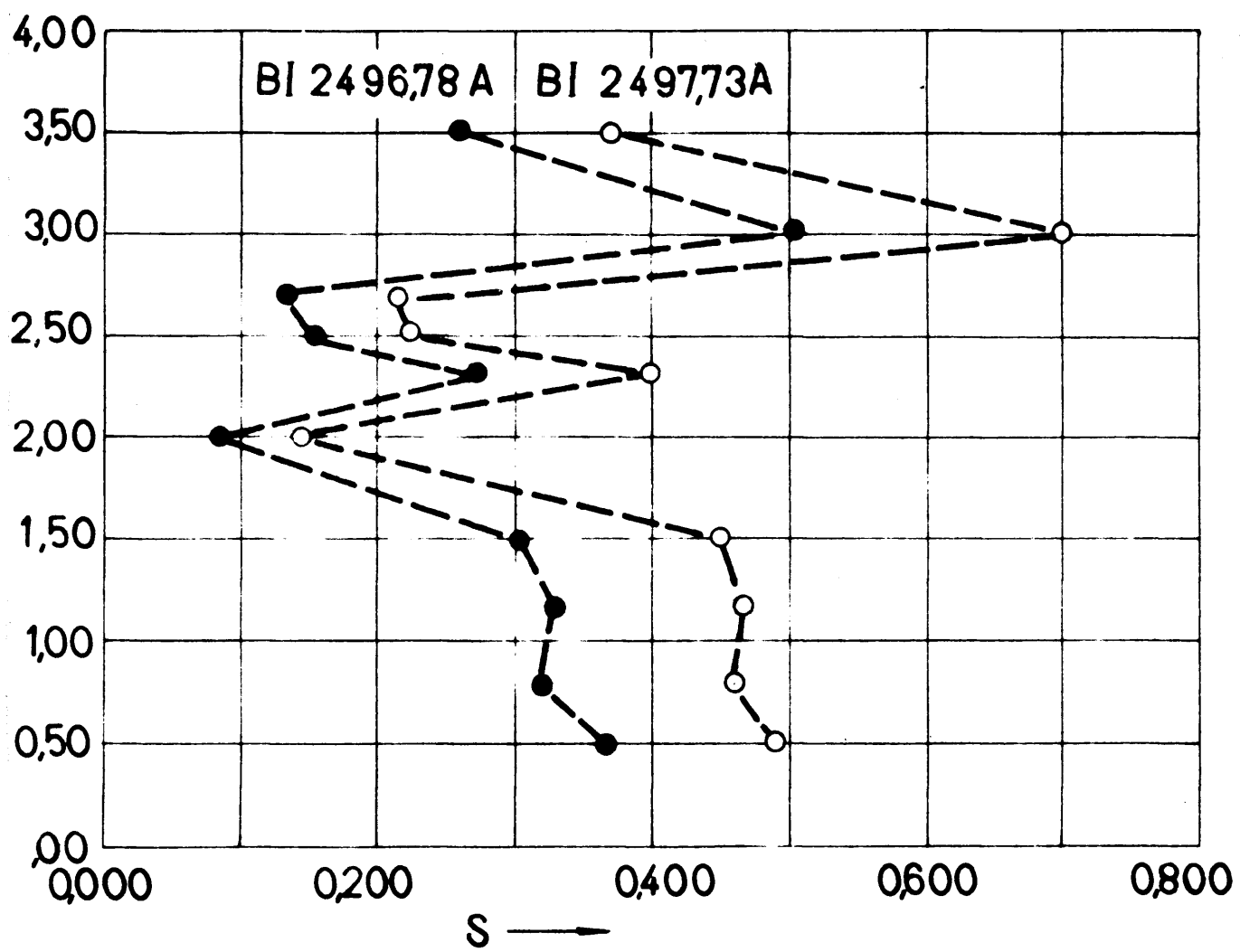


Fig. 41

TABLA LXXIX

Desviaciones galvanométricas y densidades de ennegrecimiento para concentraciones crecientes de ácido clorhídrico en una solución de boro de concentración 11'3 g/cm<sup>3</sup>.

Soln No de Compo- ción gotas B en 15 cm <sup>3</sup>	g de HCl 15 cm <sup>3</sup> soluc.de B	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	Tiempo de exposición en seg.
A 15	0'00	459	379	590	0'109	0'192	15
" "	0'50	320	228	602	0'275	0'422	"
" "	0'80	470	405	616	0'118	0'182	"
" "	1'00	286	201	620	0'136	0'489	"
" "	1'20	361	279	624	0'238	0'350	"
" "	1'50	467	431	622	0'106	0'159	"
" "	2'00	450	385	616	0'136	0'204	"
" "	2'30	393	299	616	0'195	0'314	"
" "	2'50	358	261	620	0'239	0'376	"
" "	2'70	427	342	610	0'155	0'251	"
" "	3'00	410	316	609	0'172	0'285	"
" "	3'50	265	186	597	0'353	0'507	"

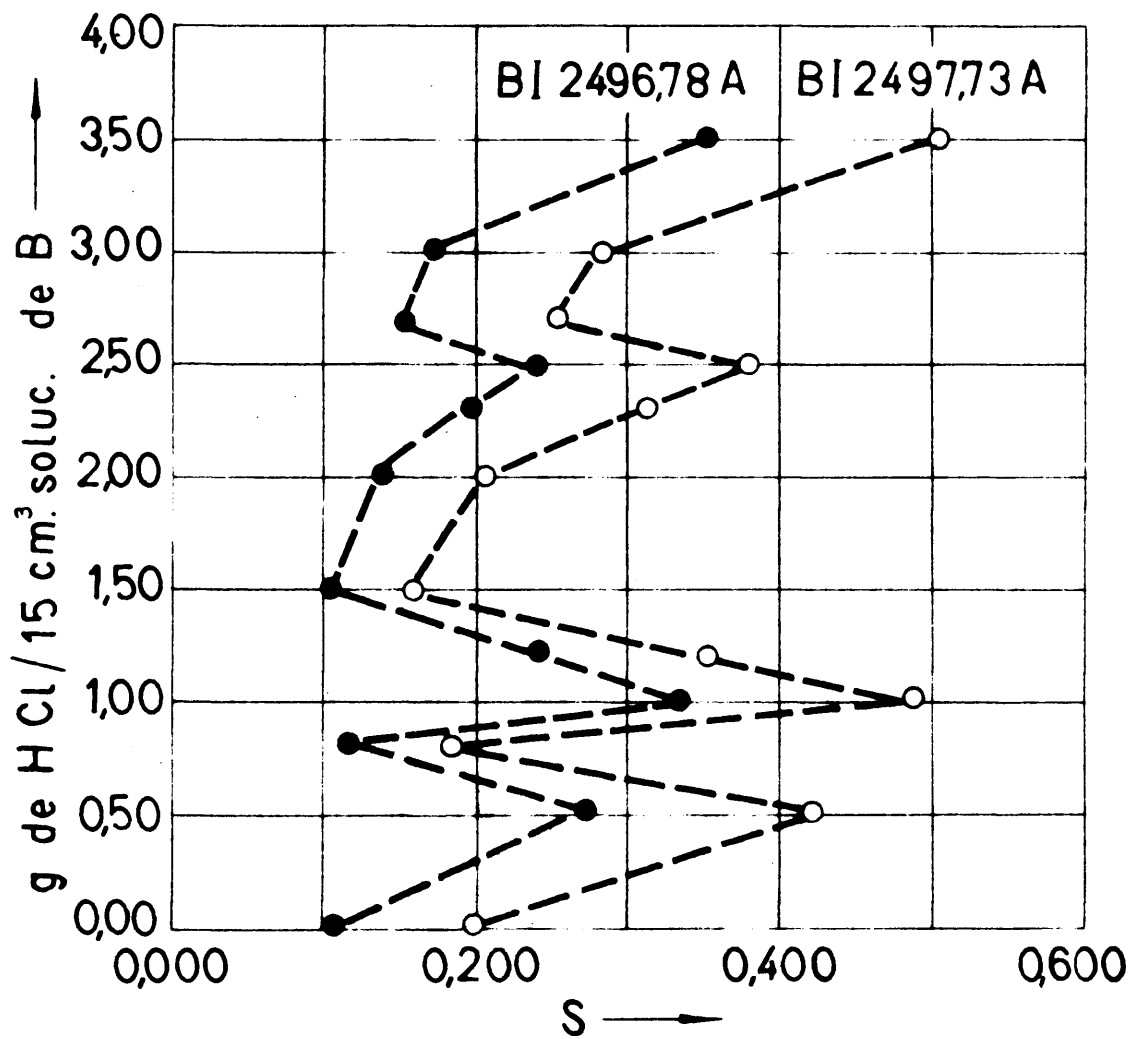


Fig. 42

una ley fija.

El efecto es igual para cada una de las líneas de boro, pues las curvas son paralelas con gran aproximación.

Como se aprecia en las distintas gráficas obtenidas los puntos no son fácilmente reproducibles, sino, por el contrario, aparece una gran anarquía, aunque — las condiciones operatorias han sido exactamente las mismas en todos los ensayos con la excepción del cambio de emulsión que afecta esencialmente a la forma de las curvas y por tanto no se pueden fijar puntos singulares en las curvas con mucha certeza.

Por esta causa, no se ha estudiado la influencia del ácido clorhídrico para concentraciones más diluidas de boro. Tampoco se ha utilizado la curva de calibrado para representar el efecto de este ácido empleando los logaritmos de las densidades relativas con la correspondiente corrección de fondo.



f) Influencia de la concentración de ácido sulfúrico en la intensidad de las líneas de boro.

La escala de concentraciones utilizadas se extiende desde 3'50 g a 0'50 g de ácido sulfúrico para 15 cm<sup>3</sup> de solución de boro. El volumen necesario para el término mayor, siendo la densidad del ácido 1'841, es 1'90 cm<sup>3</sup>. Se ha calculado el volumen de ácido y agua destilada para 1000 cm<sup>3</sup> de solución en lugar de 15 cm<sup>3</sup> de solución. En la tabla siguiente vienen expresados los diferentes pesos y volúmenes para  $d = 1'841$  a 17°C.

TABLA LXX

Volúmenes de ácido sulfúrico y agua destilada para 1000 cm<sup>3</sup> de solución según los diferentes pesos de ácido sulfúrico.

<u>g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></u> 15 cm <sup>3</sup> soluc.de B	<u>Volumen total de solución en cm<sup>3</sup>.</u>	<u>Volumen en cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></u>	<u>Volumen en cm<sup>3</sup> de agua destilada.</u>
3'50	1000	127	873
3'00	"	109	891
2'50	"	91	909
2'00	"	72	928
1'50	"	54'5	945'5
1'00	"	36	964
0'50	"	18	982

La solución de boro utilizada es de  $11'3 \text{ g/cm}^3$ . Se ha pesado  $0'1000 \text{ g}$  de borax para cada uno de los términos de la escala de concentraciones de ácido y se diluye con el agua destilada correspondiente, agregando - después el volumen de ácido.

Con esta escala de concentraciones se han hecho tres series de espectrogramas con excitación por arco - de corriente continua de baja tensión y se ha procedido a su fotometría. Los datos se expresan en las tablas - LXXI, LXXII y LXXIII. La emulsión fotográfica empleada ha sido placas Ilford Ordinary. Las dos primeras series se han verificado en una misma placa y en otra posterior, la tercera serie. Las condiciones operativas han sido las mismas para las dos placas fotográficas.

En la fig. 43 se ha representado la influencia del ácido sulfúrico para las tres series de espectrogramas para una concentración de boro de  $11'3 \text{ g/cm}^3$ .

Los valores obtenidos no son perfectamente reproducibles. En la primera serie, el ácido sulfúrico ejerce la influencia en el sentido de aumentar el valor de la densidad de ennegrecimiento de las dos líneas de boro. Las curvas correspondientes a la segunda serie presentan un trazado similar a las anteriores hasta  $2,00 \text{ g}$

de ácido añadido. A partir de este punto, las curvas siguen un trazado inverso. La forma de las curvas pertenecientes a la tercera serie son análogas a las de la primera, excepto en que el valor de la densidad de ennegrecimiento de las dos líneas de boro es anormalmente elevado.

En resumen, la influencia del ácido sulfúrico se ejerce en el sentido de aumentar el valor de la densidad de ennegrecimiento de las dos líneas de boro en la misma proporción. Aparecen numerosas dispersiones. Sin embargo, pueden apreciarse dos valores máximos, uno a 2'50 g y otro entre 0'50 y 1'00 g de ácido añadido.

TABLA LXVI

Desviaciones galvanométricas y densidades de empujamiento para concentraciones crecientes de ácido sulfúrico en una solución de boro de concentración 11'3 g/cm<sup>3</sup>.

Solu- ción	Nº de gotas	Conc. de B en g/cm <sup>3</sup>	g de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15 cm <sup>3</sup> soluc. de B	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	Tiempo de exposición en seg.
A	45	11'3	0'00	79'5	45	918	1'062	1'310	15
"	"	"	0'50	31	21	889	1'458	1'627	"
"	"	"	1'00	47	28	922	1'293	1'518	"
"	"	"	1'50	36	22	926	1'410	1'624	"
"	"	"	2'00	65	30	936	1'158	1'494	"
"	"	"	2'50	29	18	944	1'513	1'720	"
"	"	"	3'00	40	24	950	1'376	1'598	"
"	"	"	3'50	50	295	933	1'276	1'500	"

**TABLA LXXII**

Desviaciones galvanométricas y densidades de empujamiento para concentraciones equivalentes de ácido sulfúrico en una solución de boro de concentración 11'3 g/cm<sup>3</sup>.

Solu- ción	Nº de gotas	Conc. de B en g/cm <sup>3</sup>	$\rho$ de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15 cm <sup>3</sup> solus. de B	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	Tiempo de exposición en seg.
A	15	11'3	0'00	76	45	950	1'097	1'325	15
"	"	"	0'50	59'5	33	966	1'211	1'467	"
"	"	"	1'00	33	20	967	1'467	1'684	"
"	"	"	1'50	48	29	960	1'301	1'520	"
"	"	"	2'00	66	39	957	1'161	1'390	"
"	"	"	2'50	94	57	974	1'016	1'233	"
"	"	"	3'00	82	51	958	1'068	1'274	"
"	"	"	3'50	54	32	962	1'251	1'478	"

**TABLA**  
**LXXIII**

Desviaciones galvanométricas y densidades de empujamiento para concentraciones crecientes de ácido sulfúrico en una solución de boro de concentración 11'3 g/cm<sup>3</sup>.

Solu- ción	Nº de gotas	Conc. de B en - g/cm <sup>3</sup>	$\frac{g \text{ H}_2\text{SO}_4}{15 \text{ cm}^3 \text{ solus. de B}}$	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	Tiempo de espera en segs.
A	15	11'3	0'00	31	19	905	1'566	1'678	15
"	"	"	0'50	25'5	17	947	1'570	1'746	"
"	"	"	1'00	34'5	22	955	1'442	1'638	"
"	"	"	1'50	54	34	977	1'258	1'458	"
"	"	"	2'00	50'5	30'5	974	1'285	1'504	"
"	"	"	2'50	38	24	983	1'413	1'612	"
"	"	"	3'00	42	25'5	990	1'372	1'589	"
"	"	"	3'50	62	32	989	1'203	1'439	"

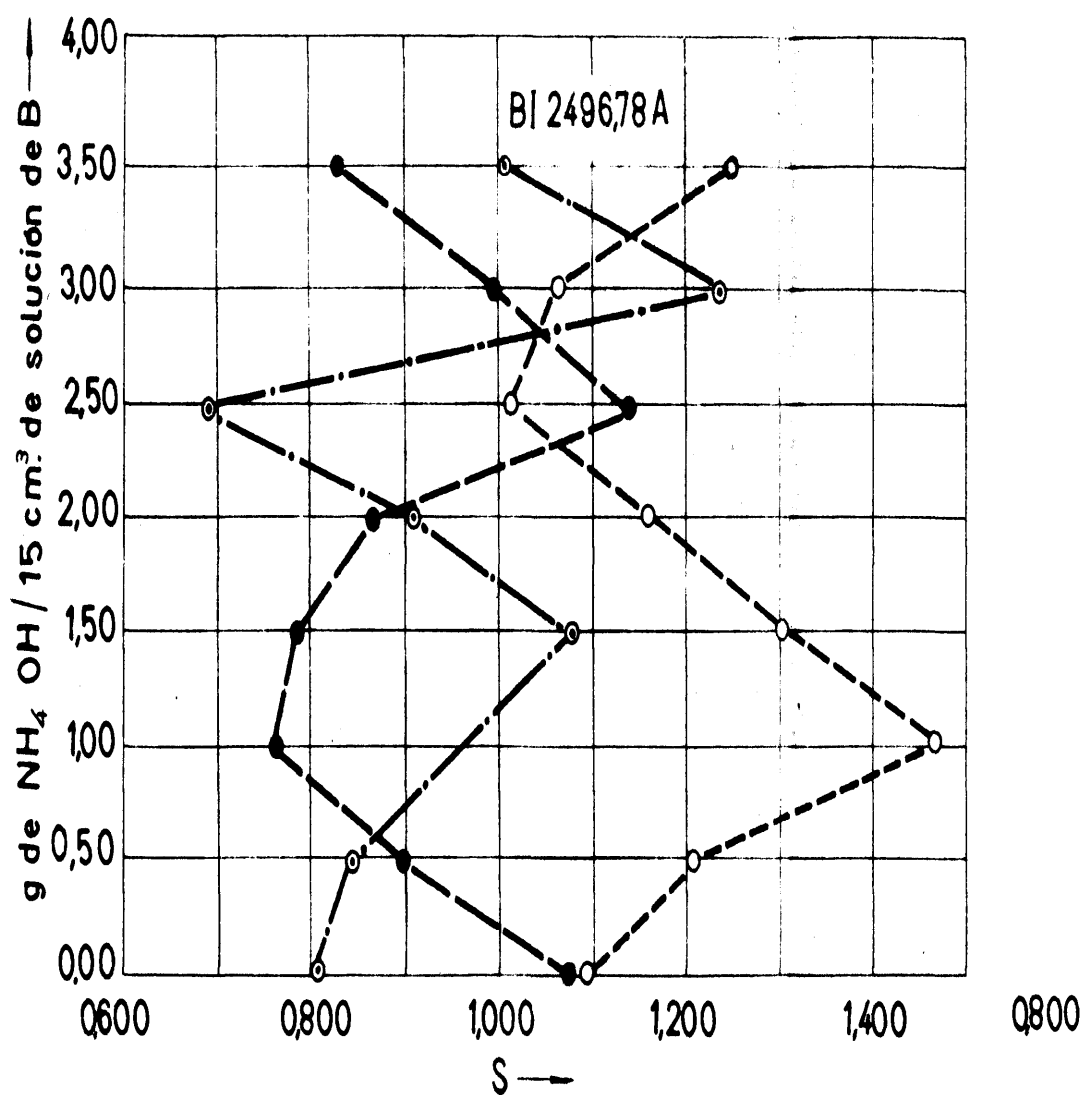
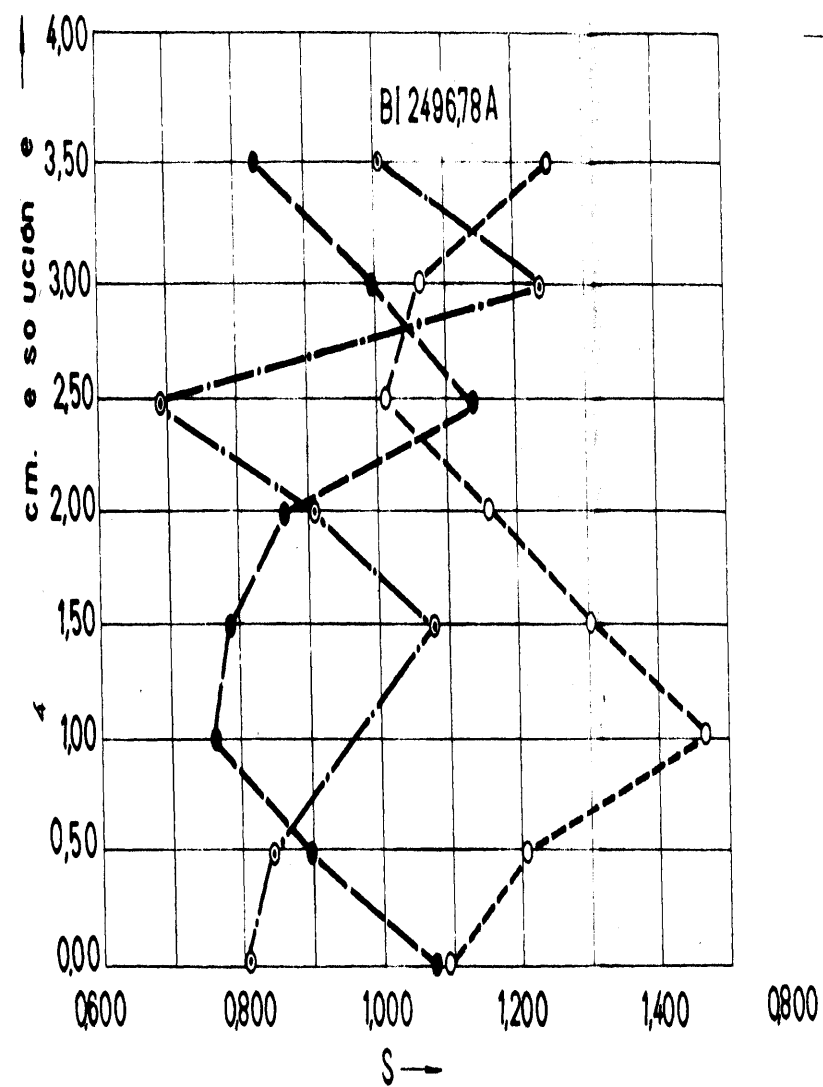


Fig. 44

- — 1ª serie de espectrográmas
- --- 2ª " " "
- ⊙ - · - 3ª " " "



B 49773A

Fig. 44

- — 1ª serie de espectrográmas
- - - - 2ª " " "
- - . - 3ª " " "



g) Influencia de la concentración de hidróxido amónico en la intensidad de las líneas de bragg.

Con el hidróxido amónico se ha utilizado la misma escala de concentración que para los otros compuestos estudiados. La densidad del hidróxido amónico es 0'922 y para 3'50 g el volumen necesario es 3'80 cm<sup>3</sup>. Igual que con los ácidos clorhídrico y sulfúrico se ha calculado el volumen de hidróxido y agua destilada necesarios para 1000 cm<sup>3</sup> de solución en lugar de 15 cm<sup>3</sup> de solución.

En la tabla siguiente vienen expresados los diferentes pesos y volúmenes para  $d = 0'922$  a 17°C.

TABLA LXXIV

<u>g de NH<sub>4</sub>OH</u> <u>15 cm<sup>3</sup> soluc. de B</u>	<u>Volumen total de solución en cm<sup>3</sup></u>	<u>Volumen en cm<sup>3</sup> de NH<sub>4</sub>OH</u>	<u>Volumen en cm<sup>3</sup> de agua destilada.</u>
3'50	1000	252	748
3'00	"	216	784
2'50	"	180	820
2'00	"	144	856
1'50	"	108	892
1'00	"	72	928
0'50	"	36	964

La solución de boro utilizada es de  $11'3 \text{ } \gamma/\text{cm}^3$ . Se ha pesado  $0'1000 \text{ g}$  de borax para cada uno de los términos de la escala de concentraciones de hidróxido y se diluye con el agua destilada correspondiente, agregando después el volumen de hidróxido.

Con esta escala de concentraciones se han hecho tres series de espectrogramas con excitación por arco - de corriente continua de baja tensión y se ha procedido a su fotometría. Los datos se expresan en las tablas - LXXV, LXXVI y LXXVII. La emulsión fotográfica utilizada ha sido placas Ilford Ordinary. Las dos primeras series se han verificado en una misma placa y la tercera en una placa posterior, pero con las mismas condiciones operatorias. En la fig. 44 se ha representado la influencia del hidróxido amónico para la concentración de boro de  $11'3 \text{ } \gamma/\text{cm}^3$  y las tres series de espectrogramas.

El efecto de hidróxido amónico en las curvas correspondientes a la segunda y tercera serie de espectrogramas verificados consiste en aumentar el valor de la densidad de ennegrecimiento de las líneas de boro para las distintas cantidades de hidróxido añadido, menos a  $2'50 \text{ g}$  de hidróxido en que presenta un máximo. En la primera serie de espectrogramas la influencia se mani -

fiesta, por el contrario, en el sentido de disminuir el valor de la densidad de ennegrecimiento de las dos líneas de boro, con un punto mínimo para 1,00 g. En conjunto, las dispersiones son grandes y opuestas. No obstante, la influencia es la misma para las dos líneas de boro.

TABLA LXXV

Desviaciones galvanométricas y densidades de ennegrecimiento para concentraciones crecientes de hidróxido amónico en una solución de boro de concentración 11'3  $\gamma$ /cm<sup>3</sup>.

Solu- ción	Nº de gotas	Conc. de B en - $\gamma$ /cm <sup>3</sup>	$\frac{\epsilon \text{ NH}_4\text{OH}}{15 \text{ cm}^3 \text{ soluc. de B}}$	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	Tiempo de exposi- ción en - seg.
A	15	11'3	0'00	76	47	905	1'076	1'285	15
"	"	"	0'50	115	73	914	0'900	1'098	"
"	"	"	1'00	157	101	903	0'760	0'951	"
"	"	"	1'50	149	91	908	0'785	0'999	"
"	"	"	2'00	124'5	76	913	0'865	1'080	"
"	"	"	2'50	66	41	914	1'141	1'348	"
"	"	"	3'00	92	57'5	916	0'998	1'206	"
"	"	"	3'50	138	86	933	0'829	1'034	"

TABLA LXXVI

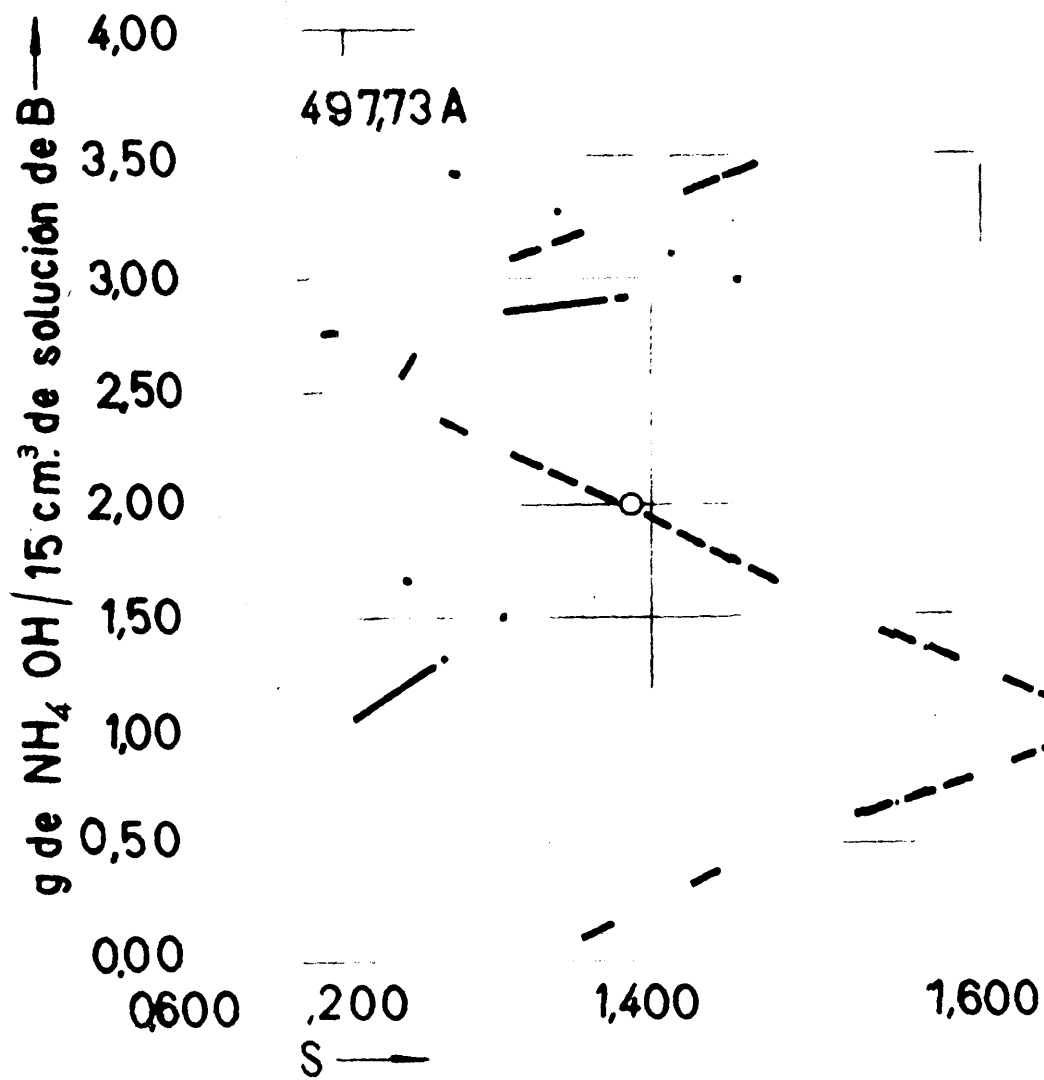
Desviaciones galvanométricas y densidades de ennegrecimiento para concentraciones erróneas de hidróxido amónico en una solución de boro de concentración 11'3 g/cm<sup>3</sup>.

Solu- ción	Nº de gotas	Conc. de B en g/cm <sup>3</sup>	$\frac{g\ NH_4OH}{15\ cm^3\ soluc. de\ B}$	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	Tiempo de exposición en seg.
A	15	11'3	0'00	76	45	950	1'097	1'325	15
"	"	"	0'50	59'5	33	966	1'211	1'467	"
"	"	"	1'00	33	20	967	1'467	1'684	"
"	"	"	1'50	48	29	960	1'301	1'520	"
"	"	"	2'00	66	39	957	1'161	1'390	"
"	"	"	2'50	94	57	974	1'016	1'233	"
"	"	"	3'00	82	51	958	1'068	1'274	"
"	"	"	3'50	54	32	962	1'251	1'478	"

TABLA LXXVII

Desviaciones galvanométricas y densidades de ennegrecimiento para concentraciones crecientes de hidróxido amónico en una solución de boro de concentración  $11'3 \text{ g/cm}^3$ .

Solu ción	Nº de gotas	Conc. de B en $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	$\frac{\text{g NH}_4 \text{ OH}}{15 \text{ cm}^3 \text{ soluc. de B}}$	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	Tiempo de exposición en seg.
A	15	11'3	0'00	153	94	986	0'809	1'021	15
"	"	"	0'50	140	82	975	0'843	1'075	"
"	"	"	1'50	81	48	970	1'078	1'306	"
"	"	"	2'00	119	70	970	0'911	1'142	"
"	"	"	2'50	198	132	970	0'690	0'866	"
"	"	"	3'00	56	34	971	1'239	1'456	"
"	"	"	3'50	95	56	968	1'008	1'238	"



2º - Discusión.- A la vista de los resultados obte-

nidos para los diferentes compuestos ensayados, puede confirmarse el hecho de que para soluciones de boro más concentradas, la influencia de los iones se acentúa.

Ya se ha visto por la bibliografía (pág. 13) la influencia que ejercen, en general, los ácidos clorhídrico, sulfúrico y nítrico. En el caso particular del boro, los ácidos clorhídrico y sulfúrico actúan aumentando la intensidad de las dos líneas de boro.

Al introducir en los vapores del arco un elemento de potencial de ionización pequeño, el nivel de energía disminuye y queda rebajada la intensidad del espectro obtenido, tanto las líneas espectrales como el fondo. El potasio disminuye más enérgicamente la intensidad del espectro de boro como ha comprobado <sup>C.H. Corliss y</sup> B.F. Scribner ( 18 ), debido a su posición en la tabla periódica. El volumen atómico del potasio es de 45,4 mientras que el del sodio es 23,7 y por consiguiente el potencial de ionización de éste es mayor que el del potasio, 5,12 ev. y 4,32 ev. respectivamente.

El nitrato potásico disminuye más la intensidad del espectro de boro que el cloruro sódico y esto podría estar de acuerdo con los potenciales de ionización de -



los elementos alcalinos. Sin embargo, cuando se estudia la influencia del sulfato potásico, no está bien definida ésta y es preciso tener en cuenta el efecto de los aniones nitrato y sulfato y la influencia de la temperatura de ebullición del compuesto fundido.

La temperatura del punto de ebullición es muy importante y puede modificar el comportamiento del elemento alcalino. El cloruro sódico tiene un punto de ebullición mayor que el del nitrato potásico,  $1413^{\circ}\text{C}$  y  $400^{\circ}\text{C}$  respectivamente. En el caso del nitrato potásico se suman los efectos del potencial iónico y el punto de ebullición.

En el sulfato potásico se oponen los dos efectos. Favorece una disminución de la intensidad de las líneas de boro el potencial ionización bajo, pero por el contrario, el sulfato potásico no tiene bien conocido el punto de ebullición y su punto de fusión es mucho más elevado que el del nitrato potásico  $1076^{\circ}\text{C}$  y  $334^{\circ}\text{C}$  respectivamente. Este hecho define la distinta influencia del nitrato potásico y sulfato potásico.

El nitrato pétrico influye aumentando la intensidad de las líneas de boro para las distintas concentraciones de este elemento. Aunque el volumen atómico

del bario es intermedio entre el sodio y el potasio y - su potencial de ionización es muy similar al del sodio 5,19 ev. para el bario y 5,12 ev. para el sodio, - su efecto es distinto de los elementos alcalinos debido a tener dos electrones de valencia. El nitrato bárico no tiene punto de ebullición pues se descompone antes.- Su punto de fusión es de 592°C.

En el hidróxido amónico, aunque químicamente el ión amonio es afín a los iones alcalinos, espectrográficamente la influencia que puede ejercer este ión sobre la intensidad de las líneas de boro (suponiendo que llega sin descomponerse en H y H en la columna del arco) - no es tan definida como los alcalinos. En efecto aparecen grandes irregularidades en la representación gráfica de dicha influencia.

### ERRORES PRODUCIDOS POR LA INFLUENCIA DE IONES EXTRAÑOS.-

Con objeto de poder precisar más, se ha hecho un estudio cuantitativo de la influencia de iones en cada una de las dos líneas analíticas de boro con las sales: cloruro sódico, sulfato potásico y nitrato potásico. En una misma placa fotográfica Ilford Ordinary se ha hecho una serie de espectrogramas con los términos de una nueva escala de concentraciones de boro que se extiende desde  $9'0$  a  $2'5 \text{ } \gamma/\text{cm}^3$  y tres series más con solución de boro de concentración  $7,5 \text{ } \gamma/\text{cm}^3$ . En cada una de ellas, a la solución de boro se ha añadido una de las sales citadas en las cantidades usadas en este trabajo.

En otra placa, también Ilford Ordinary, se ha repetido con las mismas condiciones operatorias este estudio.

Se han utilizado los logaritmos de las intensidades relativas con la corrección de fondo pertinente, además de operar con las densidades de ennegrecimiento de línea más fondo. De esta manera, se facilita el estudio de la influencia de los iones y se pone de manifiesto el efecto que puede introducir el fondo.

Los distintos valores de los logaritmos de las intensidades relativas que corresponden a una misma -

concentración de boro ( $7,5 \text{ } \gamma/\text{cm}^3$ ) para cantidades diferentes de cada sal, se han leído en las curvas de valoración construidas con la escala de soluciones patrones de boro para cada una de las dos líneas analíticas B I 2496,78 A y B I 2497,73 A. Por medio de las curvas de valoración se ha pasado de los logaritmos de las intensidades relativas a los logaritmos de las concentraciones. Se han hallado los antilogaritmos correspondientes para obtener la concentración de boro en  $\gamma/\text{cm}^3$ , manifestándose así la influencia ejercida por los iones extraños.

Las diferencias entre las concentraciones de boro de  $7,5 \text{ } \gamma/\text{cm}^3$  y las concentraciones obtenidas con esta misma concentración y para diferentes cantidades de sales añadidas, se han dividido por  $7,5 \text{ } \gamma/\text{cm}^3$  para obtener el error relativo. El tanto por ciento de error que se produce al añadir las distintas cantidades de sales se obtiene multiplicando por cien los errores relativos.

Se ha utilizado una nueva escala de soluciones patrones de boro en agua destilada que comprende los siguientes términos: 15,0, 7,5, 5,0, 3,7 y  $2,5 \text{ } \gamma/\text{cm}^3$ . El peso de tetraborato sódico con diez moléculas de agua, calculado para obtener el término más concentrado de la

escala ( $15,0 \text{ g/cm}^3$ ) es de 0,1321 g. Por diluciones sucesivas, hechas con el mismo material que el empleado para la escala de concentraciones de las muestras patrones - (pág. 43) se han obtenido las concentraciones siguientes hasta  $2,5 \text{ g/cm}^3$ .

En las tablas LXXVIII, LXXIX, LXXX y LXXXI se han ordenado las condiciones operatorias y los datos de las fotometrías de las cuatro series de espectrogramas correspondientes al primer ensayo.

Como curva de calibrado de la emulsión fotográfica se ha utilizado la construida con la línea Fe 2495,88 Å (fig. 9). Se ha pasado de densidades de ennegrecimiento a los logaritmos de las intensidades relativas, de igual modo que en las anteriores curvas de valoración, y, se ha verificado la corrección de fondo correspondiente, (ver pág. 36).

Las tablas LXXXII, LXXXIII, LXXXIV y LXXXV resumen la marcha del cálculo para la corrección de fondo con transformación de Seidel. En la última columna se da el logaritmo de la intensidad relativa de la línea con fondo corregido.

En la fig. 45 se han representado las curvas de

valoración para cada una de las líneas de boro, con la escala de concentración de boro en agua destilada. Las curvas de valoración de trazos corresponden a los valores de  $Y$  sin corrección de fondo. La medida de la influencia del cloruro sódico, sulfato potásico y nitrato potásico en la emisión de las líneas de boro bien con densidades de ennegrecimiento sin corrección de fondo o bien con los logaritmos de las intensidades relativas con fondo corregido, está representada por las figuras 46, 47, 48 y 49.

En la tabla LXXXVI se resumen los distintos pasos para determinar el error relativo expresado en tantos por ciento de la concentración de boro de  $7,5 \text{ g/cm}^3$  por efecto de las sales añadidas respecto a la solución patrón de boro de la misma concentración.

En las tablas LXXXVII, LXXXVIII, LXXXIX y XC se han ordenado los datos de las fotometrías de las cuatro series de espectrogramas correspondientes al segundo ensayo.

Para pasar de densidades de ennegrecimiento ( $S$ ) al logaritmo de intensidades relativas ( $Y$ ) se ha cons-

TABLA LXXVIII

Desviaciones galvanométricas, densidades de ennegrecimiento y log. de las concentraciones de boro de  $\gamma/\text{cm}^3$

Concen- tración de B en $\gamma/\text{cm}^3$	$d_1 + f_1$	$d_2 + f_2$	$f_1$	$f_2$	$d_0$	$s_1 + f_1$	$s_2 + f_2$	$s_{f_1}$	$s_{f_2}$	Nº de gotas	log. de las concs.	Tiempo de exposi- ción en seg.
9,0	53	34	188	183	532	1,002	1,194	0,452	0,463	15	0,954	15
7,5	83	62	275	290	570	0,837	0,964	0,317	0,294	"	0,875	"
5,0	52	33+5	162	164	527	1,006	1,197	0,512	0,507	"	0,699	"
3,7	88	70	185	185	530	0,779	0,879	0,457	0,457	"	0,568	"
2,5	92	80	149	155	516	0,749	0,810	0,540	0,523	"	0,398	"

TABLA LXXIX

Desviaciones galvanométricas y densidades de ennegrecimiento para concentraciones crecientes de cloruro sódico en una solución de boro de concentración 7'5  $\gamma$ /cm<sup>3</sup>.

Conc. de B en $\gamma$ /cm <sup>3</sup> .	Nº de gotas	$\delta$ de compuesto 15 cm <sup>3</sup> soln. en B	$d_1 + f_1$	$d_2 + f_2$	$f_1$	$f_2$	$d_0$	$S_1 + f_1$	$S_2 + f_2$	$S_{f1}$	$S_{f2}$	Tiempo de emi- sión en seg.	Compues- to aña- dido.
7'5	15	0'25	119	70	466	477	603	0'704	0'935	0'112	0'111	15	NaCl
"	"	0'50	176	110'5	449	464	583	0'520	0'723	0'114	0'099	"	"
"	"	0'75	159	96	487	478'5	590	0'570	0'789	0'083	0'091	"	"
"	"	1'00	104'5	61	424	445	600	0'759	0'993	0'151	0'130	"	"
"	"	1'75	187	114	509	522	604	0'509	0'724	0'074	0'063	"	"
"	"	2'50	95	55'5	278	279	597	0'798	1'072	0'332	0'330	"	"
"	"	3'00	189'5	104	489	492	599	0'499	0'760	0'088	0'085	"	"



TABLA LXXI

Desviaciones galvanométricas y densidades de ennegrecimiento para concentraciones crecientes de sulfato potásico en una solución de boro de concentración 7'5  $\gamma/\text{cm}^3$ .

Conc. de B en $\gamma/\text{cm}^3$ .	Nº de gotas	g de $\text{K}_2\text{SO}_4$ 15 $\text{cm}^3$ sol. de B	$d_1 + f_1$	$d_2 + f_2$	$f_1$	$f_2$	$d_0$	$S_1 + f_1$	$S_2 + f_2$	$S_{f_1}$	$S_{f_2}$	Tiempo de exp. sobre en seg.
7'5	15	0'10	119	73	400	387	557	0'670	0'883	0'144	0'198	15
"	"	0'50	119'5	115	405	385	547	0'661	0'884	0'130	0'152	"
"	"	1'00	194	127	412	409	563	0'463	0'647	0'136	0'139	"
"	"	1'50	320	227	520	515	560	0'243	0'392	0'032	0'036	"

TABLA LXXXI

Desviaciones galvanométricas y densidades de ennegrecimiento para concentraciones crecientes de nitrato potásico ~~potasio~~ en una solución de boro de concentración 7'5  $\gamma/\text{cm}^3$

Conc. de B en $\gamma/\text{cm}^3$	Nº de gotas	$\frac{\text{g de KNO}_3}{15 \text{ cm}^3 \text{ soluc. de B}}$	$d_{1+11}$	$d_{2+12}$	$d_{11}$	$d_{12}$	$d_0$	$S_{1+11}$	$S_{2+12}$	$S_{11}$	$S_{12}$	Tiempo de exposición en seg.
7'5	15	0'10	100	60	343	365	566	0'753	0'975	0'248	0'191	15
"	"	0'50	196	132	448	444	560	0'458	0'627	0'097	0'101	"
"	"	1'00	213'5	141'5	441	437	571	0'428	0'606	0'113	0'116	"
"	"	1'50	175	100'5	538	536	572	0'514	0'755	0'026	0'028	"
"	"	2'00	253	158	531	545	573	0'355	0'659	0'033	0'022	"
"	"	2'50	356	247'5	545	553	580	0'212	0'369	0'027	0'020	"
"	"	3'00	285	183	548	560	589	0'375	0'507	0'031	0'022	"
"	"	3'50	290	190	522	525	583	0'304	0'487	0'048	0'046	"

T A B L A LXXXII

Corrección de fondo y log. de las intensidades relativas de las líneas BI 2496'78 A y BI 2497'73 A para la escala de concentraciones de boro.

Concen- tración de B. en $\mu/\text{cm}^3$	$W_{L+U}$	$W_U$	$W_{L+U} \cdot W_U$	$Y_{L+U} \cdot Y_U$	D	$Y_{L+U}$	$Y_L$	Línea espectral de boro
9'0	0'957	0'263	0'694	0'375	0'238	1'546	1'308	BI 2496'78 A
7'5	0'769	0'031	0'738	0'399	0'222	1'457	1'235	"
5'0	0'961	0'352	0'609	0'330	0'274	1'551	1'277	"
3'7	0'700	0'270	0'430	0'232	0'383	1'425	1'042	"
2'5	0'664	0'392	0'272	0'147	0'542	1'410	0'868	"
9'0	1'166	0'280	0'886	0'478	0'176	1'650	1'474	BI 2497'73 A
7'5	0'914	-0'014	0'928	0'501	0'165	1'525	1'360	"
5'0	1'169	0'345	0'824	0'446	0'193	1'653	1'460	"
3'7	0'818	0'270	0'548	0'296	0'306	1'480	1'174	"
2'5	0'737	0'368	0'369	0'199	0'435	1'442	1'007	"

TABLA LXXXIII

Corrección de fondo y log de las intensidades relativas de las líneas B I 2496'78 A y 2497'73 A para la concentración de boro 7'5  $\gamma/\text{cm}^3$  y distintas cantidades de cloruro sódico añadidas.

Concen tración de B en $\gamma/\text{cm}^3$	$\frac{K \text{ de NaOH}}{15 \text{ cm}^3 \text{ soluc. de B}}$	$W_{L+U}$	$W_U$	$W_{L+U} - W_U$	$Y_{L+U} - Y_U$	D	$Y_{L+U}$	$Y_L$	Línea espectral de boro
7'5	0'25	0'608	-0'531	1'139	0'615	0'121	1'185	1'264	B I 2496'78 A
"	0'50	0'364	-0'523	0'887	0'479	0'175	1'285	1'110	"
"	0'75	0'434	-0'677	1'111	0'489	0'170	1'310	1'140	"
"	1'00	0'676	-0'381	1'057	0'571	0'136	1'415	1'279	"
"	1'75	0'348	-0'731	1'079	0'583	0'131	1'278	1'147	"
"	2'50	0'723	0'060	0'663	0'398	0'251	1'435	1'184	"
"	3'00	0'333	-0'649	0'982	0'530	0'152	1'270	1'118	"
7'5	0'25	0'881	-0'536	1'417	0'765	0'082	1'510	1'428	B I 2497'73 A
"	0'50	0'632	-0'592	1'224	0'661	0'107	1'395	1'288	"
"	0'75	0'712	-0'612	1'344	0'726	0'090	1'430	1'340	"
"	1'00	0'946	-0'457	1'393	0'752	0'085	1'542	1'457	"
"	1'75	0'633	-0'807	1'440	0'778	0'079	1'392	1'316	"
"	2'50	1'033	0'056	0'977	0'528	0'153	1'485	1'412	"
"	3'00	0'677	-0'665	1'342	0'725	0'091	1'415	1'324	"

TABLA LXXXIV

Corrección de fondo y log de las intensidades relativas de las líneas B I 2496'78 A y B I 2497'73 A para la concentración de boro 7'5 /cm<sup>3</sup> y distintas cantidades de sulfato potásico añadidas.

Concen- tración de B en g/cm <sup>3</sup>	g de K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15 cm <sup>3</sup> soluc. de B	W <sub>L+U</sub>	W <sub>U</sub>	W <sub>L+U</sub> -W <sub>U</sub>	Y <sub>L+U</sub> -Y <sub>U</sub>	D	Y <sub>L+U</sub>	Y <sub>L</sub>	Línea espectral de boro
7'5	0'10	0'566	-0'405	0'971	0'524	0'154	1'365	1'211	B I 2496'78 A
"	0'50	0'554	-0'457	1'011	0'546	0'145	1'360	1'215	"
"	1'00	0'280	-0'434	0'714	0'386	0'230	1'232	1'022	"
"	1'50	-0'125	-1'177	0'992	0'536	0'149	1'080	0'941	"
7'5	0'10	0'822	-0'358	1'180	0'637	0'114	1'483	1'369	B I 2497'73 A
"	0'50	0'823	-0'378	1'201	0'649	0'110	1'483	1'373	"
"	1'00	0'536	-0'423	0'959	0'518	0'157	1'352	1'195	"
"	1'50	0'166	-1'063	1'229	0'664	0'106	1'215	1'109	"

TABLA LXXXV

Corrección de fondo y log de las intensidades relativas de las líneas B I 2496'78 A y B I 2497'73 A para la concentración de boro 7'5 g/cm<sup>3</sup> y distintas cantidades de nitrato potásico añadidas.

Concen- tración de B en g/cm <sup>3</sup>	$\frac{g \text{ de } KNO_3}{15 \text{ cm}^3 \text{ soluc. de B}}$	$W_{L+U}$	$W_U$	$W_{L+U} - W_U$	$Y_{L+U} - Y_U$	D	$Y_{L+U}$	$Y_L$	Línea espectral de boro
7'5	0'10	0'669	-0'186	0'855	0'462	0'184	1'410	1'226	B I 2496'78 A
"	0'50	0'272	-0'602	0'874	0'472	0'179	1'250	1'071	"
"	1'00	0'225	-0'527	0'752	0'406	0'217	1'233	1'016	"
"	1'50	0'355	-1'210	1'565	0'845	0'067	1'280	1'213	"
"	2'00	0'102	-1'103	1'205	0'651	0'110	1'194	1'084	"
"	2'50	-0'201	-1'193	0'992	0'536	0'149	1'115	0'966	"
"	3'00	0'027	-1'131	1'104	0'596	0'127	1'173	1'046	"
"	3'50	0'006	-0'932	0'926	0'500	0'165	1'165	1'000	"
7'5	0'10	0'926	-0'258	1'184	0'639	0'113	1'532	1'419	B I 2497'73 A
"	0'50	0'510	-0'582	1'092	0'590	0'129	1'342	1'213	"
"	1'00	0'482	-0'514	0'996	0'538	0'149	1'330	1'181	"
"	1'50	0'671	-1'177	1'848	0'998	0'046	1'410	1'364	"
"	2'00	0'552	-1'284	1'836	0'991	0'047	1'360	1'313	"
"	2'50	0'127	-1'327	1'454	0'785	0'078	1'198	1'120	"
"	3'00	0'345	-1'284	1'629	0'880	0'061	1'278	1'217	"
"	3'50	0'316	-0'952	1'268	0'685	0'100	1'265	1'165	"

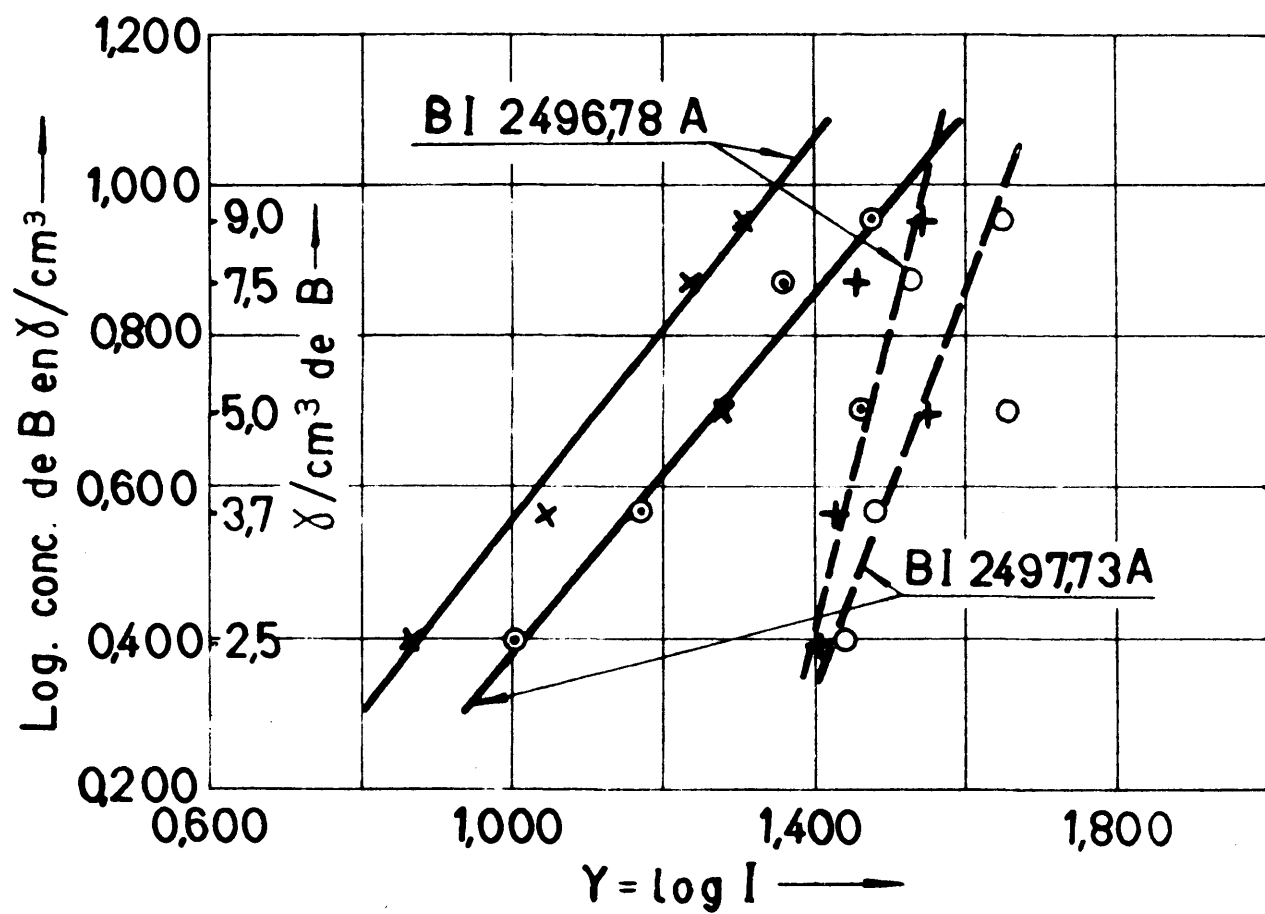


Fig. 45

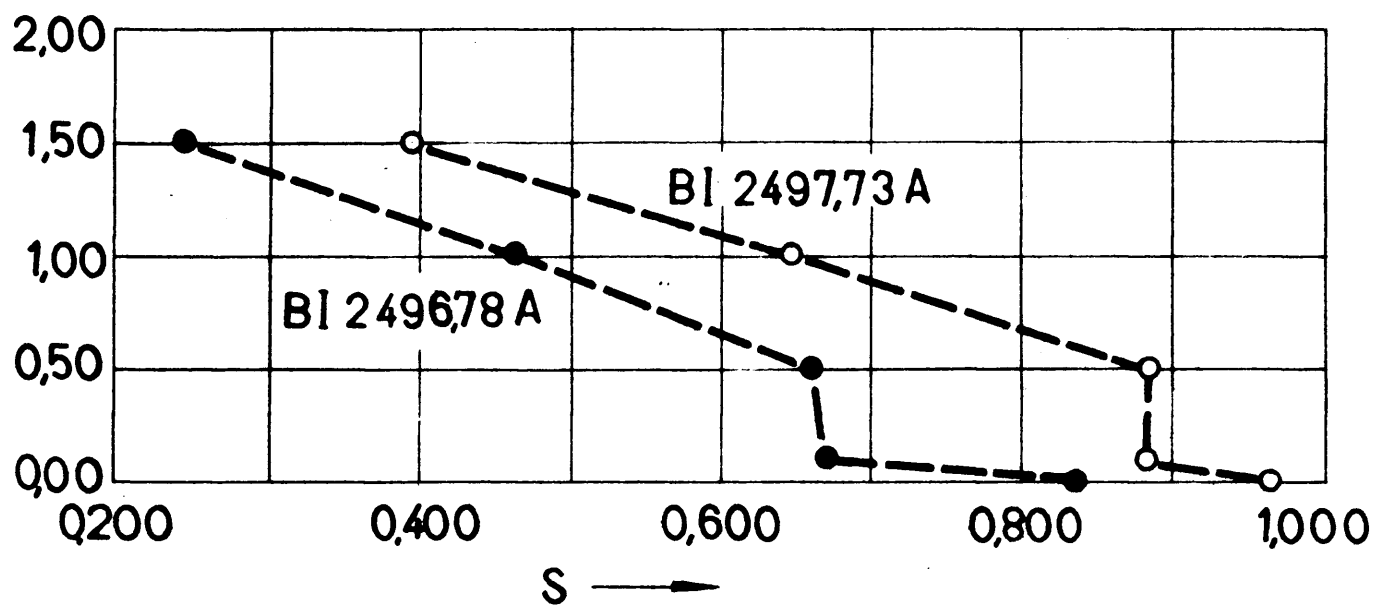
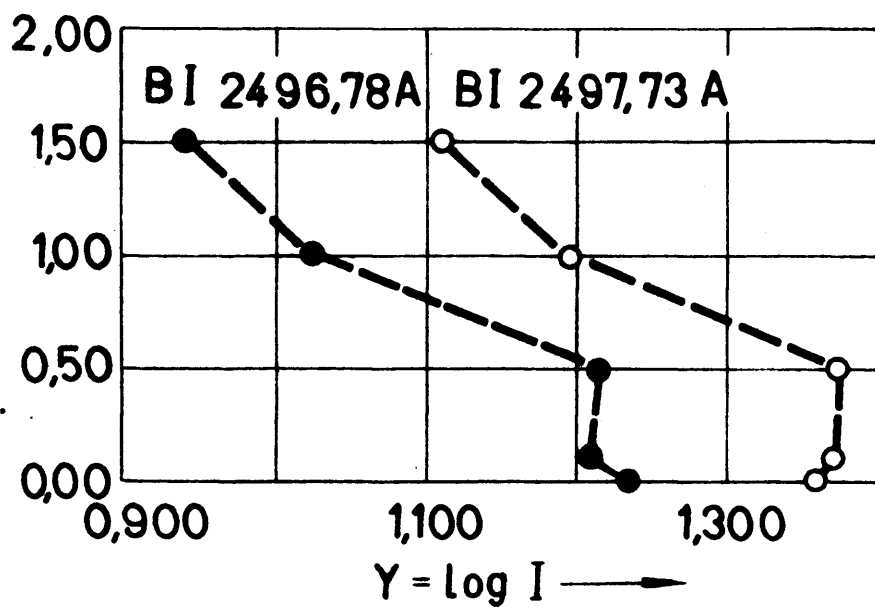


Fig. 47



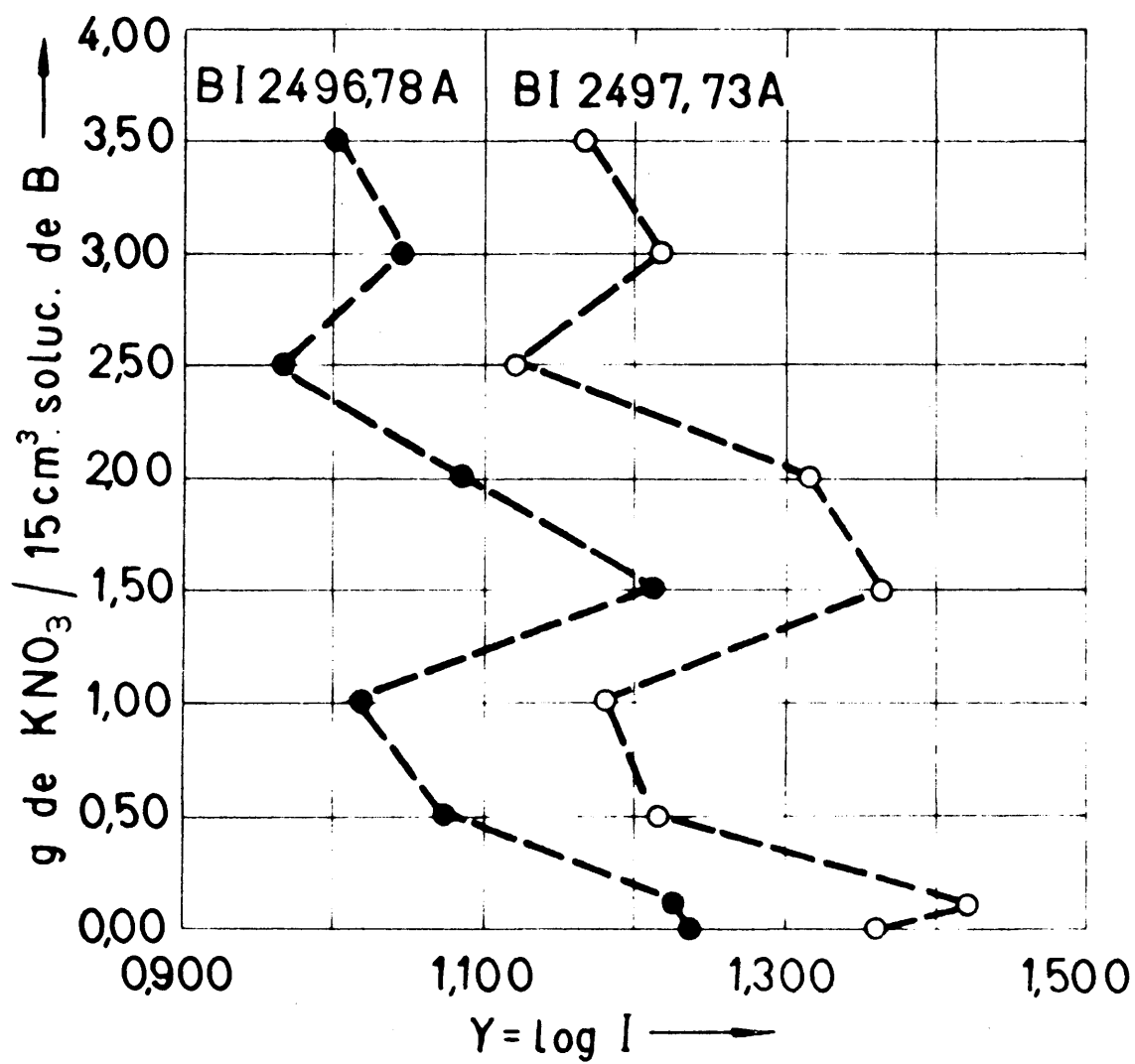


Fig. 49

Error relativo en tanto por ciento de la concentración de boro en la solución patrón de 7'5 g/cm<sup>3</sup> y las soluciones de la misma concentración con distintas cantidades de sales añadidas, leídas en la curva de valoración de la escala patrón de boro a partir de los valores de Y

Composición química de las soluciones.		Líneas espectrales utilizadas					
Soluciones de boro	g de sal añadida 15 cm <sup>3</sup> soluc. de B	B Y 2496'78 Å		B Y 2497'73 Å		Error relativo en % del contenido de boro.	Error relativo en % del contenido de boro.
		Y/cm <sup>3</sup> de boro.	Diferencias de concentración de boro en Y/cm <sup>3</sup>	Diferencias de concentración de boro en Y/cm <sup>3</sup>	Y/cm <sup>3</sup> de boro.		
Patrón de 7'5 g/cm <sup>3</sup>	0'00	7'1	0'4	0'5	6'5	1'0	13
7'5 g/cm <sup>3</sup> + NaCl	0'25	7'7	- 0'2	- 3	7'6	- 0'3	- 12
"	0'50	5'0	2'5	33	6'6	0'9	16
"	0'75	5'4	2'1	28	6'2	1'3	- 13
"	1'00	8'1	- 0'6	- 8	8'5	- 0'0	- 24
"	1'75	5'5	2'0	27	5'7	1'8	- 5
"	2'50	6'2	1'3	16	7'9	- 0'4	- 23
"	3'00	5'1	2'4	32	5'8	1'7	- 23
7'5 g/cm <sup>3</sup> + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0'10	6'6	0'9	12	6'6	0'9	12
"	0'50	6'7	0'8	11	6'7	0'8	11
"	1'00	3'8	3'7	49	4'1	3'4	45
"	1'50	3'0	4'5	60	3'2	4'3	57
7'5 g/cm <sup>3</sup> + KNO <sub>3</sub>	0'10	6'9	0'6	8	7'6	- 0'1	- 1
"	0'50	4'4	3'1	41	4'3	3'2	43
"	1'00	3'7	3'8	50	4'0	3'5	47
"	1'50	6'7	0'8	11	6'5	1'0	13
"	2'00	4'5	3'0	40	5'7	1'8	24
"	2'50	3'2	4'3	57	3'3	4'2	56
"	3'00	4'1	3'4	45	4'3	3'2	43
"	3'50	3'6	3'9	52	3'8	3'7	49

TABLA LXXXVII

Desviaciones galvanométricas, densidades de ennegrecimiento y log. de las concentraciones de boro en  $r/cm^3$

Concen- tración de B en $r/cm^3$	$d_1+f_1$	$d_2+f_2$	f1	f2	do	$S_1+f_1$	$S_2+f_2$	$S_{f1}$	$S_{f2}$	Nº de gotas	log de las conc	Tiempo de exposi- ción en seg.
7,5	70	44	223	192	463	0,821	1,022	0,318	0,383	15	0,875	15
7,5	65	40	230	212,5	472	0,861	1,072	0,312	0,347	"	"	"
7,5	77	45	275	255	480	0,794	1,028	0,242	0,274	"	"	"
5,0	109	76	235,5	225	458	0,624	0,780	0,289	0,309	"	0,699	"
5,0	118	74,5	345	332,5	530	0,652	0,852	0,186	0,202	"	"	"
3,7	127,5	100,5	208,5	213	465	0,562	0,647	0,349	0,340	"	0,568	"
3,7	169	125	315	312,5	525	0,492	0,623	0,222	0,225	"	"	"
2,5	218	193,5	205	206	450	0,311	0,363	0,195	0,194	"	0,398	"
2,5	181,5	149	319	313	545	0,477	0,663	0,232	0,240	"	"	"

TABLA LXXXVIII

Desviaciones galvanométricas y densidades de ennegrecimiento para concentraciones crecientes de cloruro sódico en una solución de boro de concentración  $7,5 \text{ } \gamma/\text{cm}^3$

Concen- tración de B en $\gamma/\text{cm}^3$	Nº de gotas	g de $\text{Cl}_2 \text{ Na}$ 15 $\text{cm}^3$ sol. de B	$d_1 + f_1$	$d_2 + f_2$	$f_1$	$f_2$	$d_0$	$s_1 + f_1$	$s_2 + f_2$	$s_{f_1}$	$s_{f_2}$	Tiempo de exposición en seg.
7,5	15	0,25	90	52,5	347,5	322,5	495	0,741	0,975	0,154	0,186	15
"	"	0,50	109,5	67,5	367	353	477	0,631	0,841	0,105	0,121	"
"	"	0,75	105,5	65	351	321	498	0,674	0,884	0,152	0,190	"
"	"	1,00	165	106	416,5	390	504	0,484	0,677	0,082	0,111	"
"	"	1,75	122	72	398	362	495	0,609	0,838	0,095	0,131	"
"	"	2,50	120,5	75,5	313,5	300	511	0,627	0,830	0,212	0,231	"

TABLA LXXXIX

Desviaciones galvanométricas y densidades de ennegrecimiento para concentraciones crecientes de sulfato potásico en una solución de boro de concentración 7'5  $\gamma/\text{cm}^3$ .

Concen- tración de B en $\gamma/\text{cm}^3$	Nº de gotas	g de $\text{K}_2\text{SO}_4$ 15 $\text{cm}^3$ sol de B	$d_{1+K_1}$	$d_{2+K_2}$	$f_1$	$f_2$	$d_0$	$S_{1+K_1}$	$S_{2+K_2}$	$S_{f_1}$	$S_{f_2}$	tiempo de ex- posi- ción en seg
7'5	15	0'10	62'5	37'5	309	287	517	0'918	1'140	0'224	0'256	15
"	"	0'50	108	64	379'5	351'5	525	0'687	0'914	0'141	0'174	"
"	"	1'00	191	120'5	473	456'5	529	0'443	0'643	0'049	0'064	"
"	"	1'50	191	122	461'5	445	535	0'447	0'642	0'064	0'080	"

TABLA XC.

Desviaciones galvanométricas y densidades de emparejamiento para concentraciones crecientes de nitrato potásico en una solución de boro de concentración 7,5 g/cm<sup>3</sup>

Concen- tración de B en g/cm <sup>3</sup>	Nº de gotas	g. de K NO <sub>3</sub> 15 cm <sup>3</sup> sol. de B	d1+ f1	d2+ f2	f1	f2	d0	S+ f1	S2+ f2	S f1	S f2	Tiempo de exposición en seg.
7,5	15	0,10	75,5	45	349	325	538	0,853	1,078	0,188	0,219	15
"	"	0,50	139,5	85,5	442,5	423,5	544	0,591	0,814	0,090	0,109	"
"	"	1,50	207,5	131	484,5	471	545	0,419	0,619	0,051	0,063	"
"	"	2,00	187,5	115,5	473	455,5	554	0,471	0,681	0,069	0,085	"
"	"	2,50	238	138,5	503,5	487,5	547	0,361	0,596	0,036	0,050	"
"	"	3,00	239	146,5	514,5	504,5	528	0,345	0,557	0,012	0,020	"
"	"	3,50	161,5	92	476,5	446,5	546	0,529	0,773	0,059	0,087	"

truído la curva de calibrado (H y D) con la línea Fe 2509,15 Å. Como los fondos que se obtienen en algunas de las series que contienen iones alcalinos, son débiles, es preciso rectificar aquella por medio de la transformación de Seidel.

El registro del espectro de hierro se ha verificado en la misma placa fotográfica y los datos para la construcción de dicha curva están dados en la tabla - XCI. Con estos datos se han trazado las curvas de calibrado correspondientes a S y W (fig. 50). La pendiente de la recta que representa la magnitud W es 1,30 y su intensidad es:  $\frac{1}{\delta W} = 0.77$ .

TABLA XCI

Desviaciones galvanométricas, S, W y log de las intensidades relativas para los distintos escalones del sector.

Escalones	$d_{Fe}$	$d_o$	$S_{Fe}$	$W_{Fe}$	$Y_{Fe}$
1	60.5	550	0.958	0.907	1.233
2	100	"	0.740	0.653	1.057
3	148.5	"	0.568	0.431	0.880
4	206	"	0.426	0.222	0.704
5	272	"	0.305	0.008	0.527
6	328.5	"	0.223	-0.173	0.352
7	400.5	"	0.126	-0.473	0.176

Las tablas XCHI, XCIII, XCV y XCV resumen la marcha del cálculo para la corrección de fondo con transformación de Seidel. En la última columna se da el logaritmo de la intensidad relativa de la línea con fondo corregido.

En la fig. 51 se ha representado, con los valores medios de  $Y$  con corrección de fondo, las curvas de valoración para cada una de las líneas de boro y para la escala patrón en agua destilada. La fig. 52 es la representación de las curvas de valoración con los valores medios de  $S$  sin corrección de fondo para la misma escala de soluciones.

La influencia del cloruro sódico, sulfato potásico y nitrato potásico en la intensidad de las líneas de boro medida con densidades de ennegrecimientos sin corrección de fondo y la misma influencia medida con los logaritmos de las intensidades relativas, con fondo corregido, está representada en las figs. 53, 54, 55 y 56.

En la tabla XCVI se resumen los distintos pasos para llegar al error relativo en % de la concentración de boro de  $7,5 \text{ g/cm}^3$ , con las sales añadidas respecto a la solución patrón de boro de la misma con



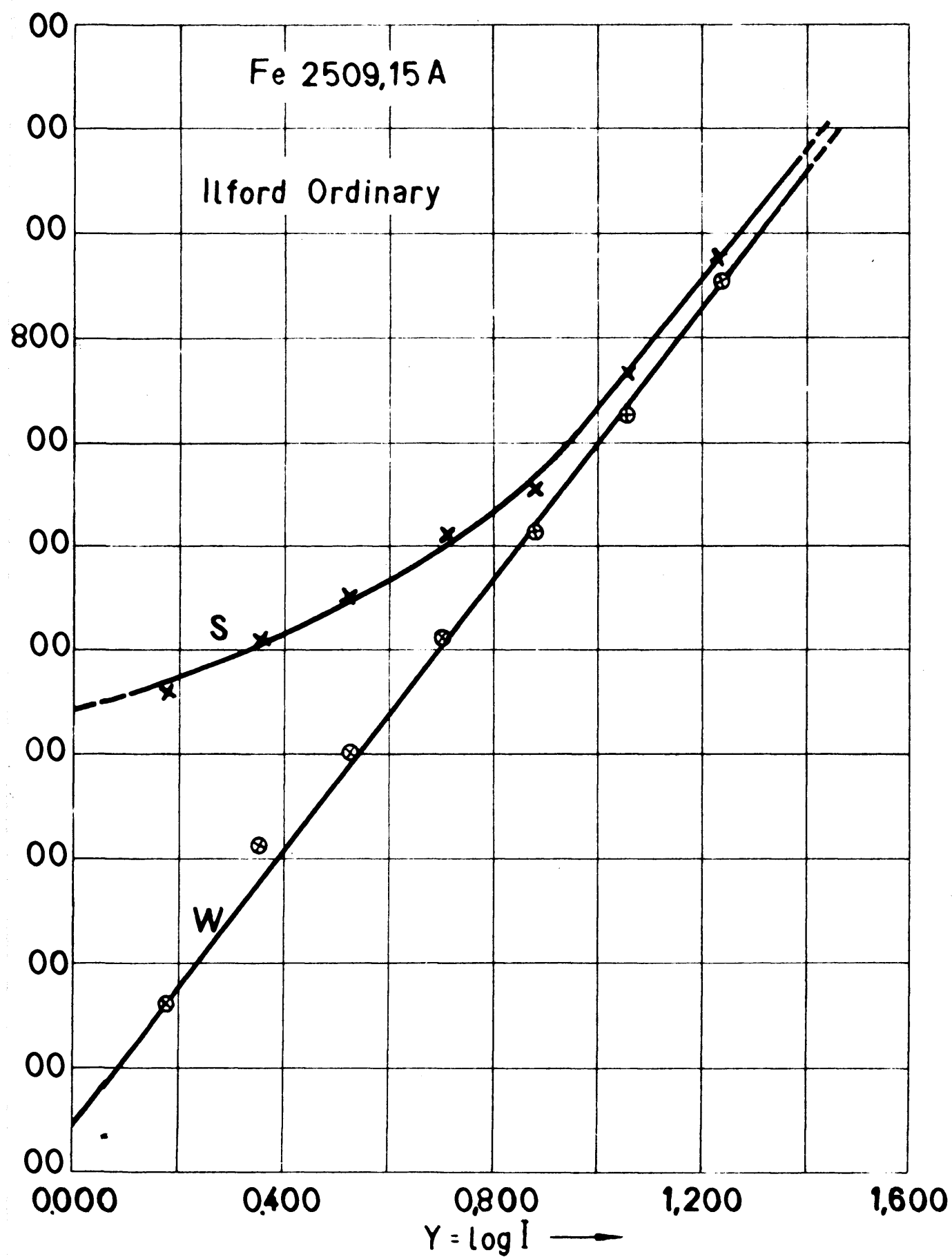


Fig. 50

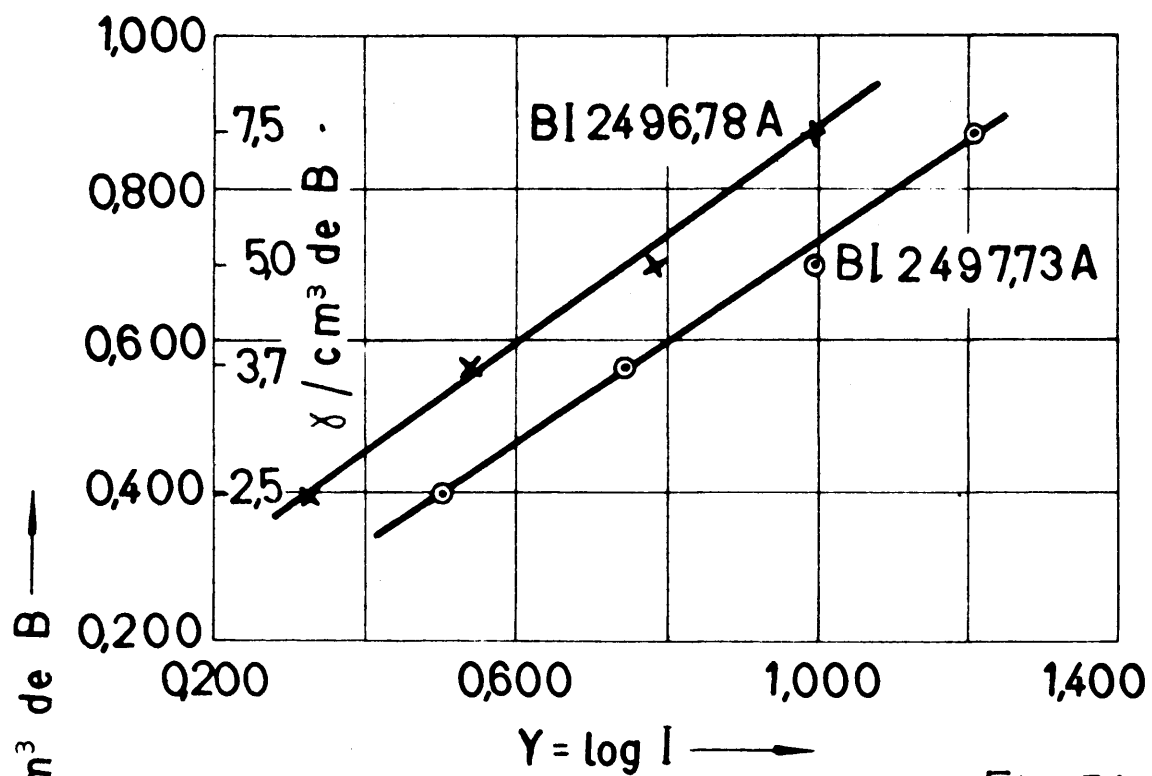


Fig. 51

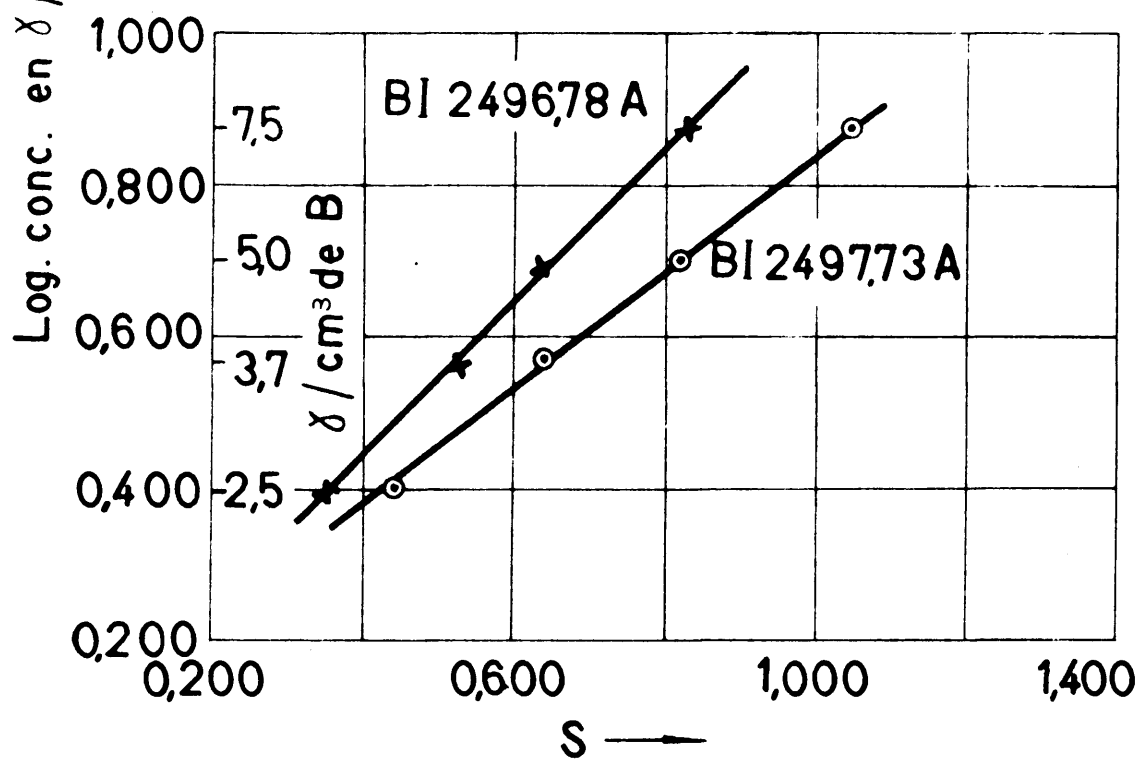


Fig. 52

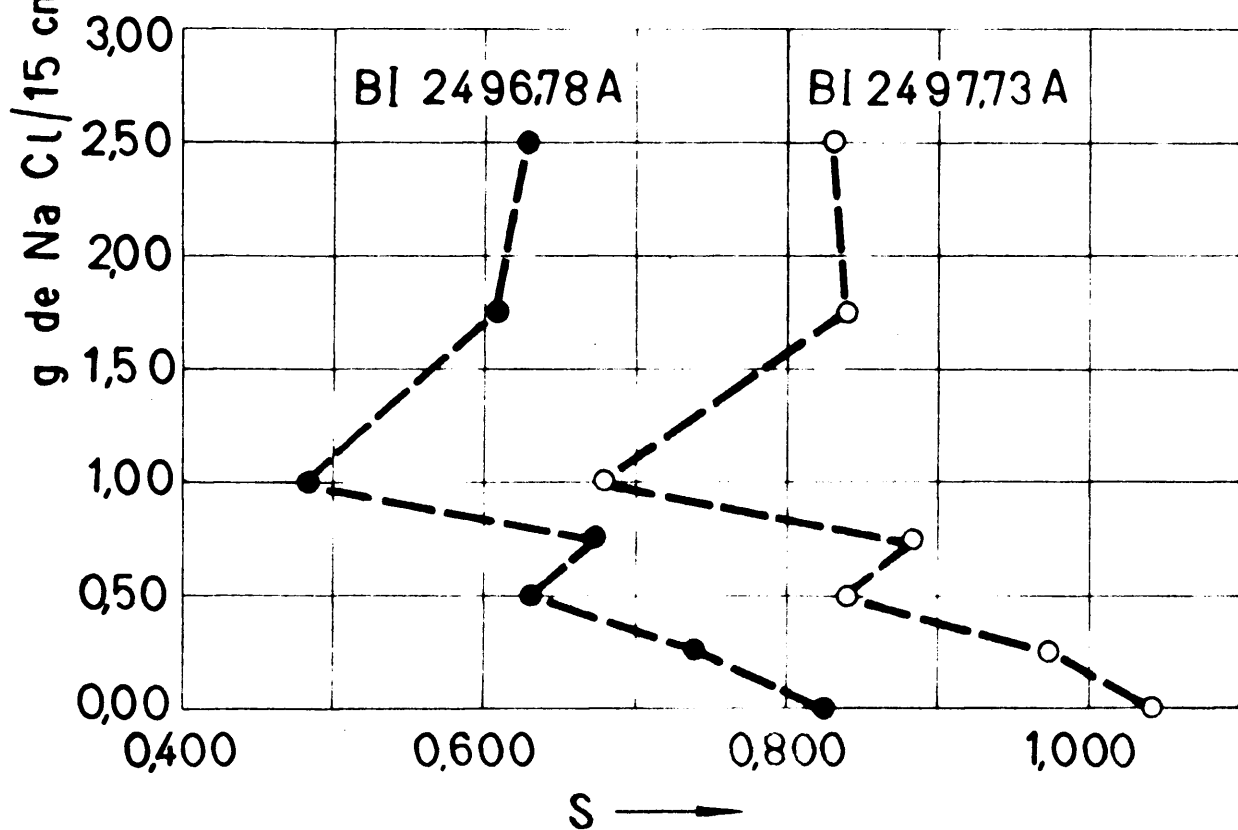
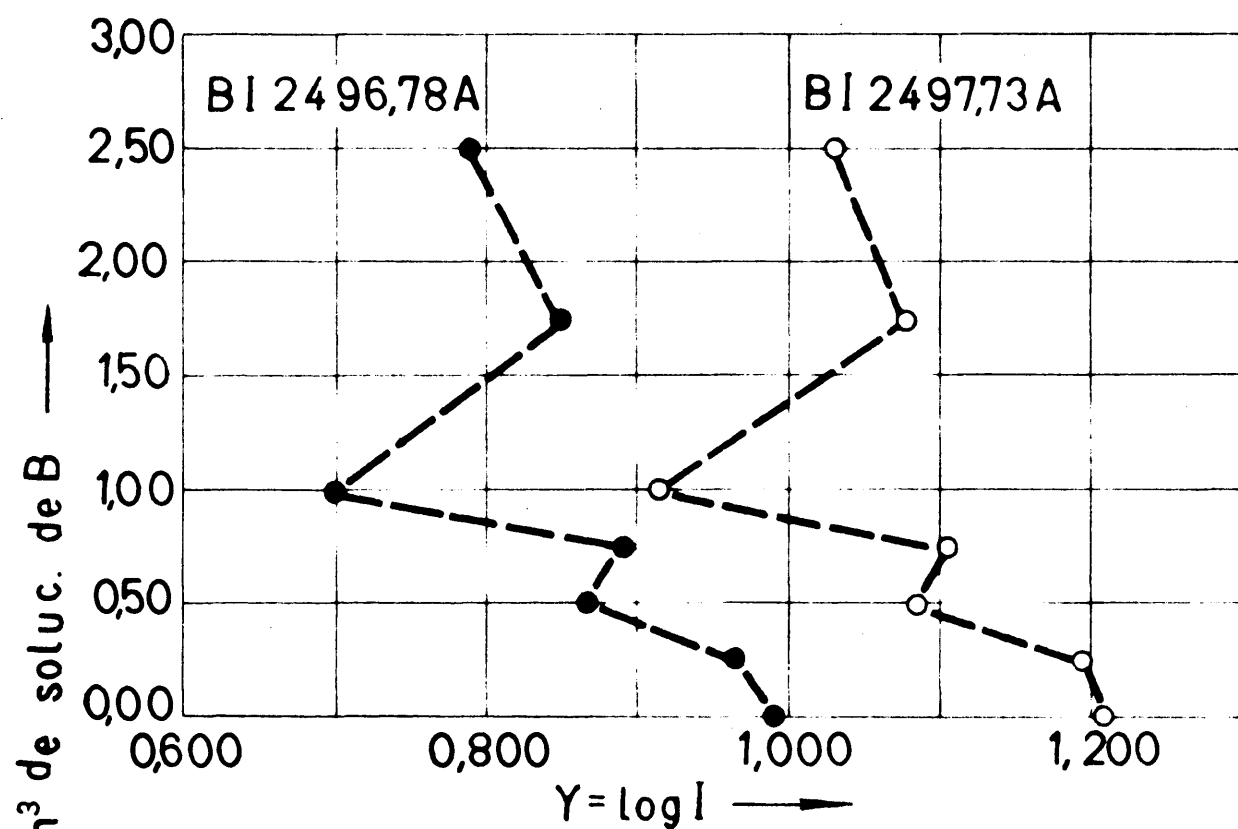


Fig. 53

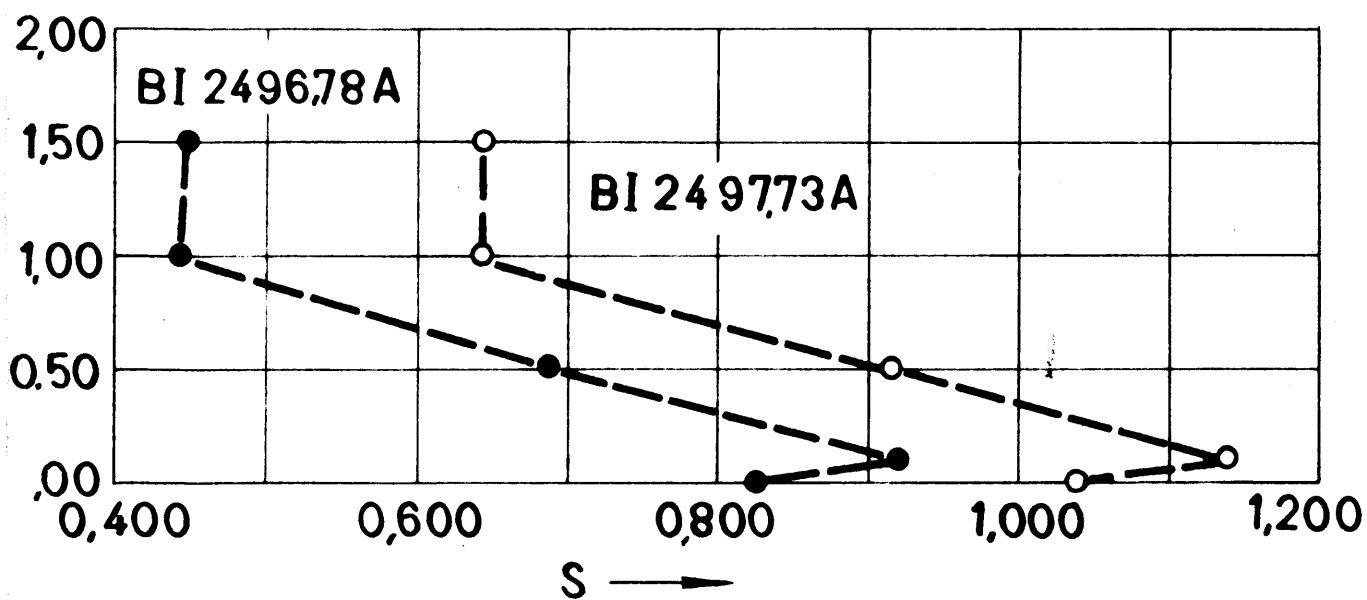
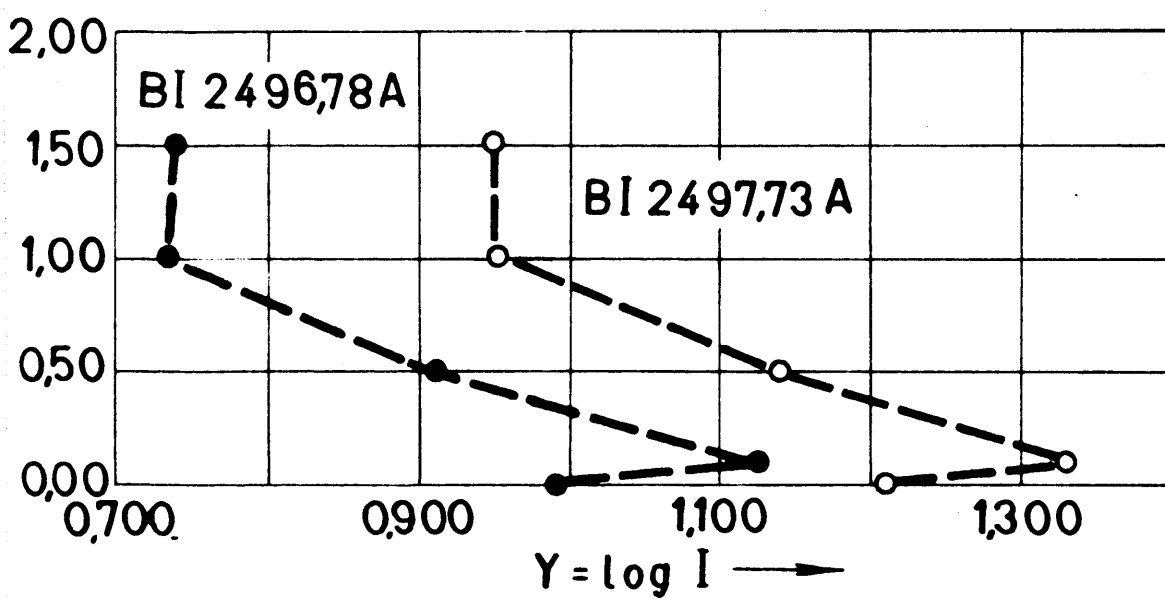


Fig. 54

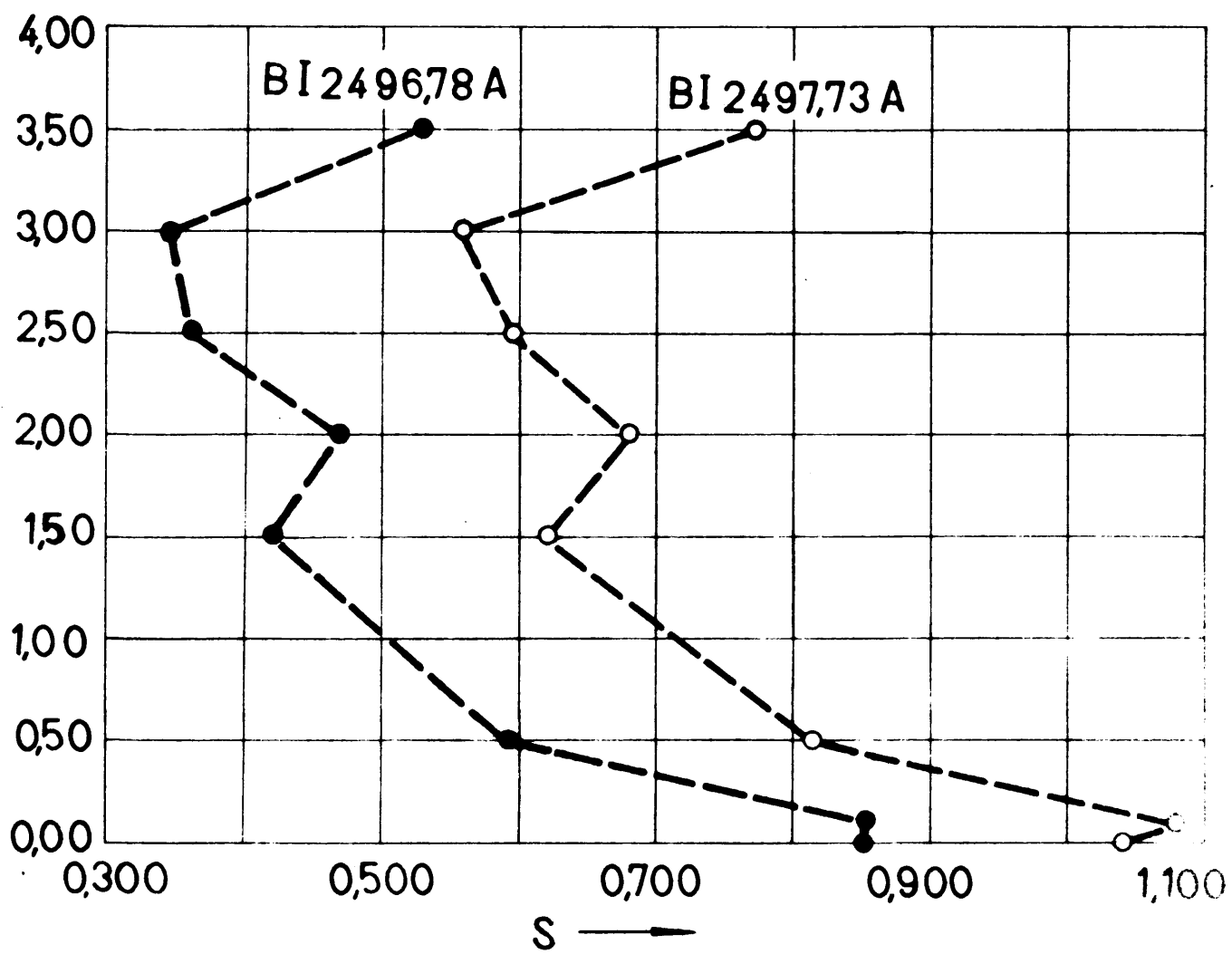


Fig 55

# T A B L A XCVI

Corrección de fondo y log. de las intensidades relativas de las líneas BI 2496·78 A y BI 2497·73 A para la escala de concentraciones de boro.

Concen- tración de B. en $\gamma/\text{cm}^3$	$W_{L+U}$	$W_U$	$W_{L+U}-W_U$	$Y_{L+U}-Y_U$	D	$Y_{L+U}$	YL	Línea espectral de boro
7·5	0·718	-0·127	0·845	0·651	0·110	1·090	0·980	BI 2496·78 A
"	0·797	0·022	0·775	0·597	0·127	1·152	1·025	"
"	0·790	0·033	0·717	0·552	0·143	1·115	0·972	"
5·0	0·543	-0·272	0·815	0·628	0·117	0·958	0·841	"
"	0·506	-0·024	0·530	0·408	0·215	0·931	0·716	"
3·7	0·323	-0·176	0·499	0·384	0·231	0·790	0·559	"
"	0·423	0·091	0·332	0·256	0·351	0·867	0·516	"
2·5	0·301	-0·151	0·452	0·348	0·259	0·775	0·516	"
"	0·020	-0·247	0·267	0·206	0·423	0·557	0·134	"
7·5	0·985	-0·056	1·041	0·802	0·075	1·295	1·220	BI 2497·73 A
"	1·033	0·080	0·945	0·728	0·090	1·331	1·241	"
"	0·971	0·151	0·820	0·631	0·116	1·285	1·169	"
5·0	0·786	-0·228	1·014	0·781	0·079	1·144	1·065	"
"	0·701	0·014	0·687	0·530	0·152	1·079	0·927	"
3·7	0·505	-0·168	0·673	0·518	0·157	0·930	0·773	"
"	0·536	0·075	0·461	0·355	0·253	0·955	0·702	"
2·5	0·557	-0·132	0·689	0·531	0·151	0·970	0·619	"
"	0·116	-0·249	0·365	0·281	0·322	0·631	0·309	"

TABLA XCIII

Corrección de fondo y log. de las intensidades relativas de las líneas B I 2496'78 Y BI 2497'73 A para la concentración de boro 7'5  $\mu/\text{cm}^3$  Y distintas cantidades de cloruro sódico añadidas.

Concentra- ción de B en $\mu/\text{cm}^3$	A de Na Cl 1'5 $\text{cm}^3$ solus. de B	$W_{L+U}$	$W_U$	$W_{L+U} - W_U$	$Y_{L+U} - Y_U$	D	$Y_{L+U}$	$Y_H$	Línea espe- cífica de boro
7'5	0'25	0'634	-0'371	1'025	0'769	0'077	1'042	0'963	BI2496'78 A
"	0'50	0'513	-0'563	1'078	0'830	0'070	0'938	0'868	"
"	0'75	0'571	-0'378	0'949	0'731	0'089	0'979	0'890	"
"	1'00	0'311	-0'682	0'993	0'764	0'082	0'781	0'699	"
"	1'75	0'486	-0'612	1'098	0'845	0'067	0'917	0'850	"
"	2'50	0'510	-0'201	0'711	0'547	0'145	0'935	0'790	"
7'5	0'25	0'926	-0'272	1'198	0'922	0'055	1'250	1'195	BI2497'73 A
"	0'50	0'773	-0'493	1'266	0'974	0'049	1'133	1'084	"
"	0'75	0'823	-0'261	1'084	0'835	0'069	1'172	1'103	"
"	1'00	0'574	-0'536	1'109	0'854	0'063	0'981	0'916	"
"	1'75	0'770	-0'453	1'223	0'942	0'053	1'130	1'077	"
"	2'50	0'760	-0'154	0'914	0'704	0'096	1'125	1'029	"

TABLE XIV

Corrección de fondo y log. de las intensidades relativas de las líneas BI 2496'78 A y BI 2497'73 A para la concentración de boro 7'5  $\gamma/\text{cm}^3$  y distintas cantidades de sulfato potásico añadidas

concn- en B cm	g de $\text{K}_2\text{SO}_4$ 15 $\text{cm}^3$ solución de B	$W_{L+U}$	$W_U$	$W_{L+U}W_U$	$Y_{L+U}Y_U$	D	$Y_{L+U}$	$Y_L$	Línea de boro
7'5	0'10	0'862	-0'171	1'033	0'795	0'076	1'202	1'126	BI 2496'78 A
"	0'50	0'587	-0'416	1'003	0'772	0'080	0'992	0'912	"
"	1'00	0'249	—	—	—	—	0'733	0'733	"
"	1'50	0'	—	—	—	—	0'	0'	"
7'5	0'10	1'107	-0'095	1'202	0'925	0'055	1'387	1'332	BI 2497'73 A
"	0'50	0'858	-0'307	1'165	0'896	0'059	1'196	1'139	"
"	1'00	0'531	—	—	—	—	0'951	0'951	"
"	1'50	0'530	—	—	—	—	0'950	0'950	"



# T A B L A XCV

Corrección de fondo y log de las intensidades relativas de las líneas BI 2496'78 Å y BI 2497'73 Å para la concentración de boro 7'5  $\gamma/\text{cm}^3$  y distintas cantidades de nitrato potásico añadidas.

Concen- tración de B en $\gamma/\text{cm}^3$	$\epsilon$ de $\text{KNO}_3$ 15 $\text{cm}^3$ solución de B	$W_{L+U}$	$W_U$	$W_{L+U+W}$	$Y_{L+U+YU}$	D	$Y_{L+U}$	$Y_L$	Línea espectral de boro
7'5	0'10	0'787	-0'266	1'053	0'811	0'073	1'045	0'972	BI 2496'78 Å
"	0'30	0'462	-0'638	1'100	0'847	0'067	0'895	0'828	"
"	1'30	0'211	—	—	—	—	0'704	0'704	"
"	2'00	0'292	—	—	—	—	0'767	0'767	"
"	2'30	0'113	—	—	—	—	0'630	0'630	"
"	3'00	0'084	—	—	—	—	0'605	0'605	"
"	3'30	0'377	—	—	—	—	0'831	0'831	"
7'5	0'10	1'039	-0'183	1'222	0'941	0'053	1'135	1'282	BI 2497'73 Å
"	0'30	0'742	-0'545	1'267	0'990	0'047	1'210	1'063	"
"	1'30	0'300	—	—	—	—	0'925	0'925	"
"	2'00	0'380	-0'665	1'245	0'958	0'051	0'985	0'534	"
"	2'30	0'469	—	—	—	—	0'900	0'900	"
"	3'00	0'416	—	—	—	—	0'860	0'860	"
"	3'30	0'693	—	—	—	—	1'073	1'073	"

# TABLA XVII

Error relativo en tanto por ciento de la concentración de boro en la solución patrón de 7.5  $\gamma/\text{cm}^3$  y de soluciones de la misma concentración con distintas cantidades de sales añadidas, leídas en la curva de valoración de la escala patrón de boro a partir de los valores de  $\gamma$

de boro	$\gamma/\text{cm}^3$ de boro	Diferencias de concentración oídas de boro	Error relativo en $\gamma$ de boro	$\gamma/\text{cm}^3$ de boro	Diferencias de concentración oídas de boro	Error relativo en $\gamma$ de boro
7.5 $\gamma/\text{cm}^3$ + $\text{NaCl}$	0.25 0.50 0.75 1.00 1	0.3 1.4 1.1 2.8 1.5	7.2 6.1 6.4 4.7 6.0	7.3 6.1 6.3 4.7 6.0	0.2 1.4 1.2 2.8 .	3 15 16 17 20
7.5 $\gamma/\text{cm}^3$ + $\text{K}_2\text{SO}_4$	0.10 0.50 1.00	1.8 0.9 2.6	8.3 6.6 4	8.2 6.6 5.0	1.4 0.9 2	17 12
7.5 $\gamma/\text{cm}^3$ + $\text{KNO}_3$	0.10 0.50 1.50 2.00 2.50 3.00 3.50	0.2 1.7 2.8 2.3 3.3 3.5 1.4	7.3 5.8 4.7 5.2 4.2 4.0 5.8	8.3 5.9 4.8 4.8 4.6 4.4 6.0	0.8 1.6 2.7 2.7 2.9 1.1 1.9	4 11 21 26 28 29 20

concentración.

La influencia del fondo queda demostrada cuando se ha verificado la corrección de éste y se ha operado con los logaritmos de las intensidades relativas, para la concentración de boro de  $7,5 \text{ g/cm}^3$  y las distintas cantidades de cloruro sódico añadidas. Esta influencia se manifiesta en aumentar el valor de las desviaciones de cada punto con relación al que se toma como referencia. El punto que sirve de referencia es el valor de la densidad de ennegrecimiento, o bien del logaritmo de la intensidad relativa para la solución de boro que no tiene cloruro sódico. Sin embargo, las curvas son análogas, con la excepción de los dos primeros puntos de dichas curvas, fig 46 y 53.

La explicación de este hecho estriba en que los metales alcalinos rebajan la intensidad del espectro y aunque para 0,25 g de sal añadida la disminución del fondo no es muy grande, existe una diferencia apreciable entre el valor de éste y el del fondo que se obtiene con la solución de boro con agua destilada. Por consiguiente, al hacer la corrección de fondo disminuye la intensidad de este primer punto.

Para el caso del sulfato potásico, el fondo,

también tiene el efecto de aumentar las desviaciones - de cada punto, aunque las curvas tienen la misma forma, igual que ocurre al estudiar la influencia del cloruro sódico.

Las dos series hechas para una concentración - de boro de  $7,5 \text{ g/cm}^3$  tiene forma similar y la influencia que ejerce el sulfato potásico es la de disminuir la intensidad de las dos líneas de boro, como se verifica en la segunda serie correspondiente a la fig. 24.

De la observación del conjunto de los diversos ensayos hechos con esta sal, no se puede sacar en conclusión una ley general que defina su comportamiento, pues, como ya se ha hecho notar, dos de las series diversas efectuadas aumentan, y en otras tres realizadas disminuye la densidad de ennegrecimiento de cada una - de las dos líneas de boro.

Aparece aquí un caso contradictorio, pues, si bien las influencias son de acciones opuestas, en cada caso se mantiene cierta reproducibilidad.

En el caso del nitrato potásico, la influencia del fondo es similar a las de cloruro sódico y sulfato potásico. La forma de las curvas para las dos series

efectuadas se repite con relación a las otras dos obtenidas para la concentración de  $11,3 \text{ g/cm}^3$  (figs. 26 y 27). Hay que hacer notar que la disminución de la emisión de las líneas de boro, medidas a partir de las densidades de ennegrecimiento, con objeto de que sean comparativas, es menor para la concentración de boro de  $7,5 \text{ g/cm}^3$  que para la concentración de  $11,3 \text{ g/cm}^3$ .

En las tablas LXXXVI y XCVI está ordenada la marcha del cálculo para obtener a partir de los valores de Y el error relativo en tanto por ciento de la concentración de boro de  $7,5 \text{ g/cm}^3$  y el de las soluciones de la misma concentración con distintas cantidades de sales añadidas. Es preciso hacer notar que el signo menos con que vienen afectados determinados puntos indica un aumento en la intensidad de las líneas de boro.

Para la solución patrón de boro correspondiente a la tabla LXXXVI se deduce que la línea B I 2497,73 A proporciona un error en tanto por ciento de la concentración de boro, aproximadamente, el triple que el obtenido para la línea B I 2496,78 A.

Todos aquellos puntos obtenidos para las diferentes cantidades de sales añadidas a la solución de

bore que tengan un error menor o igual al que ocasiona el error del método no tienen significado alguno en la influencia de los iones extraños.

La influencia del cloruro sódico queda más definida para la línea B I 2496,78 A que para el otro componente del doblete. Se encuentran discrepancias entre los errores en ambas líneas para cada cantidad de sal añadida. Para las sales sulfato y nitrato potásico, las diferencias son mucho menores.

La tabla XCVI proporciona resultados más satisfactorios. Es digno de mencionar que el error relativo obtenido para tres determinaciones<sup>es</sup> de bore en solución acuosa, sin adición de otros compuestos químicos, es mínimo para cada una de las líneas del doblete empleado.

Los errores ocasionados por las diversas cantidades de sales añadidas son prácticamente los mismos para cada una de las líneas de bore. Algunos coinciden y los demás se diferencian como máximo en un 3 % para el cloruro sódico, un 7 % en el sulfato potásico y un 6 % con el nitrato potásico. Estos resultados indican que la influencia de las sales añadidas es la misma para cada una de las líneas del doblete de bore B I 2496,78 A y B I 2497,73 A.

Los mayores errores en la determinación de la concentración se encuentran en aquellos puntos para los cuales la cantidad de sal añadida es más elevada, de acuerdo con la teoría (5).

Finalmente, se ha hecho una tercera serie de medidas para determinar los errores medios cuadráticos de la solución patrón de boro de concentración  $7,5 \text{ g/cm}^3$  y los de la misma solución con diferentes sales añadidas. Para ello se han agregado a la solución patrón de boro las cantidades de sal que anteriormente se ha visto que producen puntos de difícil reproducibilidad. Por esta razón se ha hecho solamente el cálculo de errores para dichos puntos de máxima dispersión.

Se ha verificado en una misma placa Ilford Ordinary una serie de espectrogramas para la solución patrón de boro de  $7,5 \text{ g/cm}^3$  de concentración y cuatro series más para la misma solución con cloruro sódico, sulfato potásico, nitrato potásico y nitrato bórico respectivamente. Los resultados de las fotometrías están expresados en las tablas XCVII, XCVIII y XCIX.

Para pasar de densidades de ennegrecimiento a los logaritmos de las intensidades relativas, se ha utilizado la curva de calibrado de la emulsión fotográfica

TABLA ICVII

Desviaciones galvanométricas y densidades de ennegrecimiento para la solución patrón de boro de concentración 7,5 g/cm<sup>3</sup>.

Nº de ex- pon de - los eneg- res.	Nº de gotas.	$d_{100}f_1$	$d_{20}f_2$	$f_1$	$f_2$	$d_0$	$d_{100}f_1$	$d_{20}f_2$	$d_{f_1}$	$d_{f_2}$	Tiempo de exposi- ción en seg.
1	15	112	70'5	358	347	575	0'663	0'864	0'158	0'172	15
2	"	112	70	310	310	520	0'667	0'871	0'225	0'225	"
3	"	90	55	321	299	533	0'773	0'987	0'220	0'251	"
4	"	153	99	405	390	584	0'577	0'706	0'094	0'111	"
5	"	135	83'5	384	350	529	0'594	0'802	0'140	0'180	"



TABLA IXVIX

Desviaciones galvanométricas y densidades de emparejamiento para la solución de boro de concentración 7.5 g/cm<sup>3</sup> que contiene 2.50 g de cloruro sódico por cada 15 cm<sup>3</sup> de solución patrón y para la solución de boro de la misma concentración que contiene 1.00 g de sulfato potásico por cada 15 cm<sup>3</sup> de solución.

Nº de orden de las ensayos.	Nº de gotas	Sal añadida.	$\frac{\text{g de sal}}{15 \text{ cm}^3 \text{ soluc. de B}}$	d <sub>1+x1</sub>	d <sub>2+x2</sub>	d <sub>x1</sub>	d <sub>x2</sub>	d <sub>0</sub>	S <sub>1+x1</sub>	S <sub>2+x2</sub>	S <sub>x1</sub>	S <sub>x2</sub>	Tiempo de exposición en seg.
1	15	NaCl	2.50	190	121.5	117	128	186	0.308	0.302	0.079	0.071	15
2	"	"	"	138	87	110	106	167	0.448	0.448	0.097	0.102	"
3	"	"	"	181	119	156	142	192	0.339	0.321	0.046	0.063	"
4	"	"	"	112	68.5	112	110	188	0.351	0.787	0.106	0.109	"
5	"	"	"	190	132	148	129	198	0.421	0.479	0.098	0.083	"
1	15	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.00	109	59.5	105	144	409	0.579	0.841	0.062	0.073	15
2	"	"	"	155.5	89	138	114.5	405	0.442	0.769	0.079	0.110	"
3	"	"	"	85.5	49	134	144	422	0.695	0.935	0.101	0.098	"
4	"	"	"	161.5	103	162.5	109	422	0.417	0.612	0.078	0.082	"
5	"	"	"	197	133	180	190	431	0.340	0.511	0.055	0.044	"

TABLA XCIX

Desviaciones galvanométricas y densidades de ennegrecimiento para la solución de boro de concentración 5'5 %/cm<sup>3</sup> que contiene 2'50 g de nitrato potásico por cada 15 cm<sup>3</sup> de solución patrón y para la solución de boro de la misma concentración que contiene 1'00 g de nitrato bórico por cada 15 cm<sup>3</sup> de solución patrón.

Nº de orden de los ensayos.	Nº de gotas	Sol. en día. -	$\frac{\text{g de sal}}{15 \text{ cm}^3 \text{ soluc. de B}}$		d <sub>1x1</sub>	d <sub>2x2</sub>	d <sub>1x1</sub>	d <sub>2x2</sub>	d <sub>0</sub>	S <sub>1x1</sub>	S <sub>2x2</sub>	S <sub>1x1</sub>	S <sub>2x2</sub>	Tiempo de exposición en seg
1	15	KNO <sub>3</sub>	2'50		226	177	401	394	463	0'190	0'472	0'063	0'072	15
2	"	"	"		245	178	400	405	478	0'205	0'434	0'072	0'066	"
3	"	"	"		207	139'5	400	399	478	0'363	0'334	0'077	0'078	"
4	"	"	"		243	158	435	455	481	0'296	0'483	0'024	0'024	"
5	"	"	"		252	183	421	420	494	0'301	0'439	0'078	0'079	"
1	15	KNO <sub>3</sub>	1'00		120	76	333	335	492	0'622	0'800	0'179	0'176	15
2	"	"	"		118'5	75	334	334	492	0'627	0'806	0'177	0'177	"
3	"	"	"		116	87	305	348	473	0'843	0'717	0'127	0'135	"
4	"	"	"		89	51'5	318	394	537	0'756	0'907	0'203	0'237	"
5	"	"	"		139'5	86'5	403	430	513	0'965	0'715	0'105	0'087	"

ca construida con la línea Fe 2495,88 Å (fig. 9).

Las tablas O, CI, CII, CIII y CIV resumen la marcha del cálculo para la corrección de fondo con transformación de Seidel. En la última columna se da el logaritmo de la intensidad relativa de la línea con fondo corregido.

Si se efectúa un número  $n$  <sup>de</sup> observaciones para cada determinación, se tienen los siguientes valores para densidades de ennegrecimiento y logaritmos de intensidades relativas.

$$S_1 \cdot S_2 \cdot S_3 \dots S_n \dots S_{n-1} \cdot S_n$$

$$Y_1 \cdot Y_2 \dots Y_p \dots Y_{n-1} \cdot Y_n$$

El valor más probable de estas  $n$  observaciones de la misma concentración es su media aritmética:

$$m_n S = \frac{\sum_1^n S_p}{n} \quad m_n Y = \frac{\sum_1^n Y_p}{n}$$

Para cada variable se pueden señalar dos clases de errores: el error aparente o corrección de las desviaciones y el error medio cuadrático. El error aparente es la diferencia entre el valor más probable o media aritmética, y el de cada observación. Se puede llamar, también, corrección de las desviaciones y para cada variable se tienen tantos como observaciones:

TABLA C

Corrección de fondo y log de las intensidades relativas de las líneas B I 2496,78 Å y B I 2497,73 Å para la concentración de bore 7'5 %/cm<sup>3</sup>.

Nº de los ensayos	$W_{L+U}$	$W_U$	$W_{L+U}-W_U$	$Y_{L+U}-Y_U$	B	$Y_{L+U}$	$Y_L$	Línea espectral de bore.
1	0'557	-0'358	0'915	0'494	0'168	1'362	1'174	B I 2496'78 Å
2	0'562	-0'168	0'730	0'394	0'224	1'365	1'141	"
3	0'693	-0'181	0'874	0'472	0'179	1'422	1'243	"
4	0'360	-0'617	0'977	0'528	0'153	1'285	1'132	"
5	0'466	-0'420	0'886	0'478	0'176	1'325	1'149	"
1	0'800	-0'313	1'113	0'601	0'125	1'470	1'345	B I 2497'73 Å
2	0'808	-0'168	0'976	0'527	0'153	1'475	1'322	"
3	0'940	-0'107	1'047	0'565	0'138	1'532	1'394	"
4	0'611	-0'536	1'147	0'619	0'119	1'386	1'267	"
5	0'727	-0'289	1'016	0'548	0'144	1'437	1'293	"

**TABLA CI**

Corrección de fondo y log de las intensidades relativas de las líneas B I 2496'78 A y B I 2497'73 A para la solución de boro de concentración 7'5  $\gamma$ /cm<sup>3</sup> que contiene - 2'50 g de cloruro sódico por cada 15 cm<sup>3</sup> de solución.

Nº de orden de los ensa- jes.	V <sub>L+U</sub>	V <sub>U</sub>	W <sub>L+U</sub> -W <sub>U</sub>	Y <sub>L+U</sub> -Y <sub>U</sub>	D	Y <sub>L+U</sub>	Y <sub>L</sub>	Línea espectral de boro.
1	0'014	-0'837	0'851	0'460	0'185	1'167	0'982	B I 2496'78 A
2	0'257	-0'602	0'859	0'514	0'159	1'250	1'091	"
3	0'071	-0'952	1'023	0'552	0'143	1'185	1'043	"
4	0'408	-0'558	0'966	0'522	0'155	1'302	1'147	"
5	0'214	-0'845	1'059	0'772	0'135	1'231	1'096	"
1	0'338	-0'751	1'089	0'588	0'130	1'273	1'143	B I 2497'73 A
2	0'537	-0'577	1'114	0'602	0'125	1'352	1'227	"
3	0'351	-0'807	1'158	0'625	0'117	1'285	1'168	"
4	0'686	-0'545	1'231	0'665	0'106	1'420	1'314	"
5	0'304	-0'677	0'981	0'530	0'152	1'260	1'108	"

TABLA CII

Corrección de fondo y log. de las intensidades relativas de las líneas B I 2496'78 A y B I 2497'73 A para la solución de boro de concentración 7.5 % que contiene 1.00 g de sulfato potásico por cada 15 cm<sup>3</sup> de solución.

Nº de orden de las líneas y log.	$V_{L+U}$	$V_U$	$V_{L+U}-V_U$	$Y_{L+U}-Y_U$	D	$Y_{L+U}$	$Y_L$	Línea espectral de boro.
1	0'441	-0'814	1'255	0'678	0'102	1'313	1'211	B I 2496'78 A
2	0'395	-0'700	1'095	0'591	0'129	1'295	1'166	"
3	0'585	-0'582	1'167	0'630	0'116	1'379	1'259	"
4	0'207	-0'706	0'913	0'493	0'168	1'227	1'059	"
5	0'075	-0'870	0'945	0'510	0'161	1'185	1'024	"
1	0'773	-0'725	1'498	0'809	0'073	1'460	1'387	B I 2497'73 A
2	0'688	-0'340	1'528	0'825	0'070	1'420	1'350	"
3	0'881	-0'597	1'478	0'798	0'075	1'510	1'435	"
4	0'490	-0'682	1'172	0'633	0'115	1'335	1'220	"
5	0'351	-0'972	1'323	0'714	0'093	1'280	1'187	"

# TABLA CIII

Corrección de fondo y log de las intensidades relativas de las líneas B I 2496.78 Å y B I 2497.73 Å para la solución de peso de concentración 7.5 g/cm<sup>3</sup> que contiene 2.50 g de nitrato potásico por cada 15 cm<sup>3</sup> de solución.

Nº de orden de los emg res.	$V_{L\alpha\beta}$	$V_{\beta}$	$V_{L\alpha\beta}^{-1}V_{\beta}$	$V_{L\alpha\beta}^{-1}V_{\beta}$	D	$V_{L\alpha\beta}$	$V_L$	Línea espectral de base.
1	0.018	-0.792	0.810	0.437	0.198	1.170	0.972	B I 2496.78 Å
2	-0.033	-0.744	0.777	0.430	0.208	1.193	0.947	"
3	0.116	0.712	0.596	0.332	0.281	1.197	0.936	"
4	-0.010	-1.245	1.235	0.667	0.103	1.161	1.026	"
5	0.000	-0.706	0.706	0.430	0.233	1.165	0.932	"
1	0.293	-0.744	1.037	0.560	0.140	1.257	1.117	B I 2497.73 Å
2	0.219	-0.785	1.004	0.542	0.147	1.232	1.085	"
3	0.384	-0.706	1.090	0.589	0.129	1.290	1.161	"
4	0.310	-1.245	1.555	0.840	0.058	1.262	1.194	"
5	0.243	-0.780	0.943	0.509	0.161	1.240	1.079	"

Corrección de fondo y log. de las intensidades relativas de las líneas B I 2496'78 A y B I 2497'73 A para la solución de boro de concentración 7'5  $\gamma$ /cm<sup>3</sup> que contiene 1'00 g de nitrato bórico por cada 15 cm<sup>3</sup> de solución.

Nº de orden de los ensayos.	$V_{L\lambda U}$	$V_U$	$V_{L\lambda U} - V_U$	$V_{L\lambda U} - V_U$	$I_{L\lambda U} - I_U$	B	$I_{L\lambda U}$	$I_U$	Línea espectral de boro
1	0'504	-0'292	0'796	0'430	0'430	0'202	1'340	1'138	B I 2496'78 A
2	0'510	-0'298	0'808	0'436	0'436	0'198	1'344	1'146	"
3	0'396	-0'469	0'865	0'467	0'467	0'181	1'295	1'114	"
4	0'672	-0'225	0'897	0'484	0'484	0'273	1'411	1'238	"
5	0'427	-0'563	0'990	0'534	0'534	0'150	1'310	1'160	"
1	0'749	-0'301	1'050	0'567	0'567	0'137	1'448	1'311	B I 2497'73 A
2	0'756	-0'298	1'054	0'569	0'569	0'137	1'451	1'314	"
3	0'649	-0'438	1'087	0'587	0'587	0'130	1'405	1'275	"
4	0'951	-0'139	1'090	0'589	0'589	0'129	1'542	1'413	"
5	0'695	-0'602	1'297	0'700	0'700	0'097	1'483	1'326	"



$$S_p = \bar{S}_n S - S_p, \quad Y_p = \bar{Y}_n Y - Y_p$$

El error medio cuadrático del conjunto de  $n$  observaciones es igual a la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de los errores aparentes, dividida por el número de observaciones menos una:

$$\bar{S}_n (\Delta S_p) = \sqrt{\frac{\sum_1^n \Delta S_p^2}{n-1}} \quad \bar{Y}_n (\Delta Y_p) = \sqrt{\frac{\sum_1^n \Delta Y_p^2}{n-1}}$$

La conversión de los errores medios cuadráticos de los valores de  $Y$  a errores relativos de concentración se ha hecho mediante la fórmula:  $\bar{Y}_n (\Delta C) = p \cdot \bar{Y}_n (\Delta Y)$ , se halla el antilogaritmo y se divide por la concentración media. El cálculo de los errores relativos de concentración se verifica por la fórmula:

$$\frac{\bar{Y}_n (\Delta C)}{C} = \text{antilog. } [p \cdot \bar{Y}_n (\Delta S)] - 1$$

$p$  es la pendiente de la curva de valoración  $C$ , es la constante.

Para facilitar el cálculo se utiliza una curva de valoración ideal de pendiente unidad, ya que como se leen también en esta curva los valores de  $S$  y de  $Y$  correspondientes a la solución patrón de boro de  $7,5 \text{ g/cm}^3$  los resultados son comparativos.

En la tabla CV quedan expresados los resultados del cálculo.

## TABLE VI

error relativo en tanto por ciento de la construcción de base en la columna patrón de  $5.14 \times 10^{-3}$  y las soluciones de la misma construcción con distintas cantidades de sales añadidas, leídas en una curva patrón de pendiente unidad.

Composición química de las soluciones de base.	Substancia	$\frac{\text{Cal. estándar}}{\text{O cm}^3 \text{ solución}}$	$\Sigma x_i (\Delta \Sigma x_i)$ de 5 medidas de $\Sigma$		$\Sigma y_i (\Delta \Sigma y_i)$ de 5 medidas de $Y$		Error relativo en $\Sigma$ del contenido de base comparado con valores $\Sigma$				
			$\Sigma x_i$	$\Delta \Sigma x_i$	$\Sigma y_i$	$\Delta \Sigma y_i$	$\Sigma x_i$	$\Delta \Sigma x_i$	$\Sigma y_i$	$\Delta \Sigma y_i$	
Pólvora de $75\% \text{ / } \text{cm}^3 + \text{NaCl}$ $75\% \text{ / } \text{cm}^3 + \text{NaCl}$ $75\% \text{ / } \text{cm}^3 + \text{K}_2\text{SO}_4$ $75\% \text{ / } \text{cm}^3 + \text{HNO}_3$ $75\% \text{ / } \text{cm}^3 + \text{Na}_2(\text{NO}_3)_2$		0.00	$\pm 0.095$	$\pm 0.103$	$\pm 0.045$	$\pm 0.049$	24.4	26.7	14.7	14.9	
		2.50	$\pm 0.096$	$\pm 0.122$	$\pm 0.062$	$\pm 0.080$	24.7	32.4	15.6	16.0	
		1.00	$\pm 0.136$	$\pm 0.171$	$\pm 0.056$	$\pm 0.107$	37.4	48.2	18.3	17.0	
		2.50	$\pm 0.030$	$\pm 0.043$	$\pm 0.034$	$\pm 0.050$	7.15	10.4	15.0	14.9	
		1.00	$\pm 0.083$	$\pm 0.100$	$\pm 0.047$	$\pm 0.051$	21.1	25.9	14.8	15.0	

A la vista de los resultados obtenidos en la tabla CV puede comprobarse que con la línea analítica B I 2497,73 A se obtienen errores <sup>/mayores</sup> en la determinación del contenido de boro que con la B I 2496,78 A, más débil en intensidad, cuando se opera con densidades de ennegrecimientos. Los errores que se obtienen con los logaritmos de las intensidades relativas son sensiblemente iguales para cada una de las líneas de boro.

De un modo general, se ha observado que los errores de la determinación de las concentraciones, calculados a partir de logaritmos de intensidades relativas con la corrección de fondo, son mucho menores que los obtenidos a partir de las densidades de ennegrecimiento sin haber corregido el fondo. Los errores obtenidos al operar con el logaritmo de la intensidad relativa son aproximadamente la mitad de los que se alcanzan cuando se opera con densidades de ennegrecimiento.

Se ha encontrado que es una excepción notable el nitrato potásico. Con esta sal, el error calculado para la determinación de la concentración de boro a partir de las medidas de densidades es casi un tercio del hallado en la determinación del error com-

pendiente a la solución patrón de boro con agua destilada. Este hecho puede explicarse porque el ión nitrato no influye en la intensidad de las líneas de boro, en tanto que, el ión potasio, como todos los metales alcalinos, se caracteriza por disminuir notablemente la intensidad del espectro. Los errores, obtenidos en la determinación de la concentración a partir de los logaritmos de las intensidades relativas, alcanzan valores muy semejantes a los de la solución patrón de boro, verificados a partir de los logaritmos de las intensidades relativas. Por consiguiente, parece más conveniente operar, en este caso particular, con densidades de ennegrecimiento.

Se han comparado al operar con densidades de ennegrecimiento, los errores cometidos en la determinación de la concentración, para las distintas sales y la solución patrón. Ya se ha señalado en el párrafo anterior la conducta del nitrato potásico.

El sulfato potásico es la sal que al añadirse a la solución patrón de boro, ocasiona mayores errores en la determinación de la concentración. Para la línea B I 2497,73 Å el error cometido es del 48 % mientras que para la línea B I 2496,78 Å es sólo del 37%.

Para esta sal la diferencia de los errores para cada línea es máxima. El sulfato potásico introduce los mayores errores en la determinación de la concentración de boro. Este hecho puede explicarse por las influencias opuestas de los dos iones que forman la sal, como ya antes se ha comprobado gráficamente. El ión sulfato tiende a aumentar la intensidad de las dos líneas de boro, mientras que el ión potasio actúa en sentido contrario. También hay que tener en cuenta que esta sal tiene la propiedad de hacer irregular la declaración del arco, el cual se apaga repetidas veces durante la exposición.

Según la tabla CV, el cloruro sódico introduce un error de concentración en la valoración de boro menor que el sulfato potásico y mayor que el nitrato bórico.

También se han comparado los errores de las concentraciones medidas con los logaritmos de las intensidades relativas y la conclusión es que con la sola excepción del sulfato potásico, las otras sales no aumentan el error, dado por el método, en la determinación de la concentración de boro, por consiguiente se demuestra la necesidad de operar con los logaritmos de las intensidades relativas corregido el fondo en lugar de las densidades de ennegrecimiento.

#### **IV - CONCLUSIONES.**

### CONCLUSIONES.

- 1) Se ha hecho un estudio sobre la influencia de la concentración de cloruro sódico, sulfato y nitrato potásico, nitrato bórico, ácidos clorhídrico y sulfúrico e hidróxido amónico en la intensidad de las líneas del espectro de boro, situadas en la región del ultravioleta próximo: B I 2496,78 Å y B I 2497,73 Å.
- 2) Se han comparado las influencias distintas en la intensidad de las líneas de boro producidas por los compuestos anteriormente mencionados, para deducir el comportamiento de los iones  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$  y  $\text{NH}_4^+$ .
- 3) Se ha verificado dicho estudio para concentraciones mínimas de boro. Para ello se ha llegado al límite de sensibilidad alcanzado con la excitación utilizada. Las dos clases de excitación empleadas han sido arco de corriente continua de baja tensión y chispa de alta tensión y el medio dispersor ha sido un espectrógrafo Bausch & Lomb y la emulsión fotográfica utilizada: película negativa de sonido y placas Ilford Ordinary.

- 4) Se ha comprobado que para el estudio de la influencia de iones extraños en la valoración de boro en concentraciones mínimas es aconsejable operar sin patrón interno. La distinta influencia de los iones extraños sobre las líneas de boro y la del elemento patrón interno podría enmascarar el efecto de estos iones.
- 5) Se ha utilizado la transformación de Seidel, con la corrección de fondo en los casos necesarios, debido a operar con unas concentraciones de boro mínimas y haber llegado, por tanto, a la zona de subexposición de la curva de calibrado de la emulsión fotográfica en la mayor parte de los casos.
- 6) Se ha comprobado que la influencia en la intensidad de cada una de las líneas de boro cuando se añade cada uno de los compuestos estudiados, es la misma, de acuerdo con la teoría, por ser las líneas de boro estudiadas componentes de un doblete.
- 7) La influencia de concentraciones crecientes de cloruro sódico se manifiesta en el sentido de disminuir la intensidad de las líneas de boro no de un modo continuo para las distintas cantidades de sal añadida, sino probablemente, según una ley que se repite, dentro de los errores experimentales para las diversas con -



concentraciones de boro estudiadas y las diferentes técnicas de excitación.

- 8) La adición de cantidades iguales de cloruro sódico a las distintas concentraciones de boro que comprenden el intervalo de concentraciones de 7,5 a 0,75  $\gamma/\text{cm}^3$  no altera la pendiente de la curva de valoración y - en cambio afecta solamente al término independiente que es la constante de la ecuación.
- 9) La influencia de concentraciones crecientes de sulfato potásico no queda bien definida, pues aproximadamente un 50% de los ensayos verificados dan como resultado un aumento de la intensidad de las líneas de boro, mientras que el otro 50% proporciona datos opuestos. Aparece aquí un caso contradictorio, pues, si - bien las influencias son de acciones opuestas, en cada caso se mantiene cierta reproducibilidad.
- 10) La influencia del nitrato potásico queda perfectamente definida. Disminuye fuertemente la intensidad de cada una de las líneas de boro de un modo gradual y casi linealmente al aumentar la concentración de sal añadida. Las curvas obtenidas son reproducibles con bastante aproximación.

- 11) La influencia de concentraciones crecientes de nitrato bórico se ejerce en el sentido de aumentar la intensidad de las líneas de boro. Las curvas obtenidas no son completamente reproducibles.
- 12) El ácido clorhídrico ejerce su influencia aumentando la intensidad de las dos líneas de boro, pero no de un modo regular y creciente que permita establecer una ley fija.
- 13) La influencia para concentraciones crecientes de ácido sulfúrico también se manifiesta en el sentido de aumentar la intensidad de las líneas de boro y <sup>de</sup> falta de reproducibilidad.
- 14) El hidróxidopérmánico se caracteriza por producir una mayor dispersión en los valores de las densidades de ennegrecimiento.
- 15) Finalmente, se ha estudiado la influencia de iones extraños aplicando el método de errores.

V - BIBLIOGRAFIA. .

**BIBLIOGRAFIA.**

- 1) F. Twyman y O. S. Hitchen, Proc. Roy. Soc. A 133 - (1931) 72
- 2) H. Triché, Bul. Soc. Chim., 5 (1934) 1945.
- 3) O. S. Duffendack, F. H. Wiley y J. S. Owens, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 7 (1935) 40.
- 4) H. Triché, Comp. Rend. 200 (1935) 1666.
- 5) W. R. Brode y E. S. Hedge, J. Opt. Soc. Am. 31 - (1941) 58.
- 6) W. Gerlach y E. Schweitzer, Zeits. f. anal. Chem. 76 (1929) 213.
- 7) S. A. Burke, Trans. Faraday Soc. 33 (1937) 309.
- 8) V. R. Ellis, J. Opt. Soc. Am. 31 (1941) 534.
- 9) O. S. Duffendack, F. H. Wiley y J. S. Owens, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 7 (1935) 410.
- 10) D. T. Ewing, Mabel F. Wilson y R. P. Hibbard, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 9 (1937) 410.
- 11) T. M. Hess, J. S. Owens y L. G. Reinhard, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 11 (1939) 646.
- 12) R. Hultgren, J. Am. Chem. Soc. 54 (1932) 2320.
- 13) J. K. Brody y D. T. Ewing, Ind. Eng. Chem. Anal. - Ed., 17 (1945) 627.
- 14) E. Fast y J. R. Nielsen, J. Opt. Soc. Am., 37 (1947) 614.
- 15) W. R. Brode y D. L. Timma, J. Opt. Soc. Am. 39 - (1949) 478.
- 16) A. G. Reuse, J. Opt. Soc. Am., 40 (1950) 83.

- 17) R. Q. Parks, J. Opt. Soc. Am. 32 (1942) 233.
- 18) C. H. Corliss y B. F. Scribner, J. Research, N. B. S. 36 (1946) 351.
- 19) F. M. Smith, W. G. Schrenk y H. H. King, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 20 (1948) 941.
- 20) H. Kaiser, Spectrochim. Acta, 3 (1947) 40.
- 21) L. H. Ahrens, Spectrochemical Analysis. (Addison-Wesley Press, Inc. Cambridge 42, Mass. 1945).
- 22) A. Walsh, Collected papers on Metallurgical analysis by the spectrograph (British non-ferrous metals research association, London, 1945).
- 23) M. Hennerjäger-Shen y H. Kaiser, Spectrochim. Acta, 2 (1944) 336.
- 24) H. H. Nachtrieb, Principles and Practice of Spectrochemical Analysis (Mc Graw-Hill Book Company, Inc. New York, 1950).
- 25) W. F. Meggers, J. Opt. Soc. Am. 31 (1941) 39.
- 26) W. Gerlach, E. Schweitzer, Die chemische Emissions-Spectralanalyse, 1 (Leipzig, 1930).
- 27) W. Gerlach y E. Riedl, Z. anorg. Chem. 221 (1934) 103.
- 28) A. Rivas, Angew. Chem., 50 (1937) 903.
- 29) Ch. E. Harvey, Spectrochemical Procedures (Applied Research Laboratories, Glendale, Calif. 1950).
- 30) E. Melvin y R. T. O'Connor, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 13 (1941) 520.
- 31) R. Mannkopf y Ol. Peters, Z. Physik, 70 (1931) 444.
- 32) M. Fried, H. H. Nachtrieb y F. S. Tomkins, J. Opt. Soc. Am. 37 (1947) 279.